



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

gewöhnl. Brom-Jodsilbergelatine.	
sensibilisirt mit: Fluoresceinammon.	
do mit: Fluoresceinsilber.	
Homofluorescein.	
Homofluoresceinsilber	
Dichlorfluoresceinammon. (im Phals.-Rest chlor.)	
Dichlorfluoresceinsilber. (im Phals.-Rest chlor.)	
Tetrachlorfluoresceinammon. (im Phals.-Rest chlor.)	
Tetrachlorfluoresceinsilber. (im Phals.-Rest chlor.)	
Tetrabromfluoresceinammon. (im Phals.-Rest brom.)	
Tetrabromfluoresceinsilber. (im Phals.-Rest brom.)	
Thiodichlorfluoresceinammon. (im Phals.-Rest subst.)	
Tiodichlorfluoresceinsilber.	
Dibromfluoresceinammon. (im Resorcinrest brom.)	
Dibromfluoresceinsilber. (im Resorcinrest brom.)	
Tetrabromfluoresceinammon. (im Resorcinrest brom.)	
Tetrabromfluoresceinsilber. (im Resorcinrest brom.)	
Dijodfluoresceinammon. (im Resorcinrest jod.)	
Dijodfluoresceinsilber. (im Resorcinrest jod.)	
Tetrajodfluoresceinammon. (im Resorcinrest jod.)	
Tetrajodfluoresceinsilber. (im Resorcinrest jod.)	
Dichlortetrabromfluoresceinammon.	
Dichlortetrabromfluoresceinsilber.	
Dichlortetrajodfluoresceinammon.	
Dichlortetrajodfluoresceinsilber.	
Tetrachlortetrabromfluoresceinammon.	
Tetrachlortetrabromfluoresceinsilber.	
Tetrachlortetrajodfluoresceinammon.	
Tetrachlortetrajodfluoresceinsilber.	
Octobromfluoresceinammon.	
Octobromfluoresceinsilber.	

Annalen der Physik

Sci 1083.13 Bd. Dec. 1891.



Harvard College Library

FROM THE REQUEST OF

MRS. ANNE E. P. SEVER,

OF BOSTON,

WIDOW OF COL. JAMES WARREN SEVER,

(Class of 1817),

16 May - 30 July, 1891.

c.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XLIII.

ANNALEN 570.2
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GRN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XLIII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDSIEBSIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERREN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Sci 1083.15

1891, May 16 - July 30.
Se. v. fund.

Inhalt.

Neue Folge. Band XLIII.

Fünftes Heft.

	Seite
I. O. E. Meyer. Ein Verfahren zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten	1
II. Kurt Mützel. Ueber innere Reibung von Flüssigkeiten .	15
III. W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen .	43
IV. F. Auerbach. Absolute Härtemessung	61
V. J. Schumann. Untersuchungen von Amalgamen	101
VI. P. Drude. Ueber die Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte	128
VII. P. Drude. Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte und die Constitution von Lamellen der Plateau'schen Glycerin-Seifen-Lösung	158
VIII. P. Drude. Zur Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes	177
IX. C. Fromme. Magnetische Experimentaluntersuchungen .	181
X. P. Sack. Ueber die Bestimmung des Maximums der Leitfähigkeit von sehr verdünnten Kupfervitriollösungen . . .	212

Geschlossen am 15. April 1891.

Sechstes Heft.

	Seite
I. J. Elster und H. Geitel. Ueber die Abhängigkeit der durch das Licht bewirkten Electricitätszerstreuung von der Natur der belichteten Oberfläche	225
II. F. Streintz. Beiträge zur Theorie des Secundärelementes .	241
III. C. Fromme. Magnetische Experimentaluntersuchungen . .	256
IV. H. Jahn. Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen .	280
V. H. Jahn. Zur Thermochemie der Rechts- und Linkswinsäure	306
VI. A. Heydweiller. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase. 3. Funkenentladungen von Condensatoren in normaler Luft	310
VII. E. Cohn und F. Heerwagen. Ueber die Periode sehr schneller electrischer Schwingungen	343
VIII. F. Koláček. Zur Theorie der electrischen Schwingungen .	371
IX. H. Kayser und C. Runge. Ueber die Spectra der Elemente der zweiten Mendeleeff'schen Gruppe	385
X. W. Voigt. Zur Theorie des Lichtes	410
XI. N. v. Klobukow. Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung von Complementärfarben und Farbgemischen beim Zusammenbringen von gelösten Farbstoffen	438
XII. P. Glan. Ein Spectrosaccharimeter	441

Geschlossen am 15. Mai 1891.

Siebentes Heft.

I. E. Vogel. Ueber die Lage der Absorptionsstreifen und Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe	449
II. E. Lommel. Berechnung von Mischfarben	473
III. A. Hussell. Ueber die Drehung ultrarother Strahlen im Quarz	498
IV. G. Kümmell. Rotationsdispersion weinsaurer Salze . . .	509
V. O. Lehmann. Halbbegrenzte Tropfen	516

	Seite
VI. J. Russner. Ueber die Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuks von der Temperatur	533
VII. H. Kayser. Ueber Diffusion und Absorption durch Kautschuk	544
VIII. J. Müller. Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol	554
IX. F. Paschen. Electromotorische Kräfte	568
X. E. Hagenbach und L. Zehnder. Die Natur der Funken bei den Hertz'schen elektrischen Schwingungen	610
XI. A. Rapa. Selbstthätige Quecksilberluftpumpe	629
XII. K. Prytz. Methode zur absoluten Messung von Rotationszeiten	638
XIII. K. Prytz. Bestimmung des Verhältnisses zwischen Rotationszeit einer Axe und Schwingungszeit einer Stimmgabel	652
XIV. C. L. Weber. Zur Messung der magnetischen Inclination	659

Geschlossen am 15. Juni 1891.

Achtes Heft.

I. Th. Des Coudres. Ueber thermoelectrische Eigenschaften des Quecksilbers und der sehr verdünnten Amalgame	673
II. J. Rosenthal. Ueber die electriche Leitfähigkeit fester Electrolyte bei verschiedenen Temperaturen	700
III. P. Bachmetjew. Ueber den Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens und Nickels	723
IV. O. Knoblauch. Absorptions-Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen	733
V. W. Böhlendorff. Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. B. Walter: „Ueber den Nachweis des Zerfalles von Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionerscheinungen	784
VI. H. Ebert. Einfluss der Helligkeitsvertheilung in den Spectrallinien auf die Interferenzerscheinungen	790
VII. P. v. Bjerkén. Untersuchung der durch Druck und Zug hervorgerufenen Doppelbrechung bei Kautschuk und Leimgallerten	808

	Seite
VIII. P. v. Bjerkén. Ueber die Analogie zwischen Kautschuk und Leimgallerten in Bezug auf Elasticität und Wärme .	817
IX. W. Voigt. Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der thermischen Dilatation fester Körper, speciell der Krystalle	831
X. R. Lamprecht. Ueber die Gleichungen der electromagnetischen Kraft.	835
XI. K. Hartwig. Ueber die moleculare Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen, sowie der Oxalsäure in Aethylalkohol .	839

Geschlossen am 1. Juli 1891.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel	IA.	C. Fromme.
"	IB.	F. Auerbach.
"	II.	F. Streintz.
"	III.	A. Hussell.
"	IV.	O. Lehmann.
"	V.	J. Müller.
"	VI.	A. Raps.
"	VII.	O. Knoblauch.

1891.



№ 5.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLIII. HEFT 1.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDSIEBZIGSTEN BANDES
ERSTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

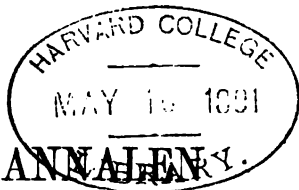
I n h a l t.

	Seite
I. O. E. Meyer. Ein Verfahren zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten	1
II. Kurt Mützel. Ueber innere Reibung von Flüssigkeiten	15
III. W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen	43
IV. F. Auerbach. Absolute Härtemessung	61
V. J. Schumann. Untersuchungen von Amalgamen	101
VI. P. Drude. Ueber die Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte	126
VII. P. Drude. Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte und die Constitution von Lamellen der Plateauschen Glycerin-Seifen-Lösung	158
VIII. P. Drude. Zur Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes	177
IX. C. Fromme. Magnetische Experimentaluntersuchungen	181
X. P. Sack. Ueber die Bestimmung des Maximums der Leitfähigkeit von sehr verdünnten Kupfervitriollösungen	212

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.
- 2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgtätiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Die von Morgan und Stokes benutzte Bezeichnung der Brüche: $dy/dx = \frac{dy}{dx}, (a+b)/(c+d) = \frac{a+b}{c+d}$, ist wegen der grossen Erleichterung des Satzes in dem laufenden Worttext (nicht in den auf besondere Zeilen zu stellenden Formeln) auch für die Annalen angenommen worden.



1891.

№ 5.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIII.

**I. Ein Verfahren zur Bestimmung der inneren
Reibung von Flüssigkeiten;
von Oskar Emil Meyer.**

Die Coulomb'sche Methode¹⁾ zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten empfiehlt sich sowohl durch die Einfachheit, als auch durch die Genauigkeit der Beobachtungen. Sie leidet aber an dem Uebelstande, dass die mathematische Theorie auf grosse Schwierigkeiten stösst. Ich habe deshalb schon vor 30 Jahren die Rechnung für ein etwas abgeändertes Beobachtungsverfahren durchgeführt, bei welchem jene Schwierigkeiten vermieden werden. Dieses Verfahren entspricht der von den Herren H. v. Helmholtz und v. Piotrowski²⁾ getroffenen Einrichtung insofern, als der schwingende Apparat nicht in die Flüssigkeit eingetaucht, sondern die Flüssigkeit in einen inneren Hohlraum desselben eingegossen wird. Doch behielt ich von der ursprünglichen Einrichtung Coulomb's die Scheibenform bei. Der Apparat besteht also aus zwei kreisrunden ebenen Scheiben, welche durch einen flachen cylindrischen Rand miteinander verbunden sind; er wird mit der Flüssigkeit gefüllt und so aufgehängt, dass er, wie die Coulomb'sche Scheibe, schwingen kann.

Meine Absicht, die Methode praktisch anzuwenden, gelangte nicht zur Ausführung, und darum habe ich die Theorie

1) Coulomb, Mém. de l'Inst. nat. 3. p. 246. Jahr IX.

2) H. v. Helmholtz u. G. v. Piotrowski, Sitzungsber. d. Wien. Acad. 40. p. 607. 1860.

nicht veröffentlicht. Als aber Hr. Walter König¹⁾ verbesserte Formeln für das Coulomb'sche Verfahren aufstellte, konnte ich meine Rechnungen zum Theil verwerthen.²⁾ Ich wünschte deshalb eine weitere Prüfung durch die Beobachtung. Dieser Mühe unterzog sich Hr. Mützel, welcher eine sehr erfreuliche Uebereinstimmung seiner Beobachtungen mit meinen Formeln fand. Da er in einer gleichzeitig erscheinenden Abhandlung³⁾ seine Ergebnisse mittheilt, so will ich hier die Theorie der Methode entwickeln und die Endformeln herleiten, nach denen er die Werthe der Reibungscoefficienten berechnet hat.

Bei der Aufstellung der Differentialgleichungen, von welchen wir auszugehen haben, kann ich mich einfach auf eine frühere Abhandlung⁴⁾ beziehen, in welcher ich die Theorie der Coulomb'schen Methode zu entwickeln unternahm. Denn unsere jetzige Aufgabe verlangt, dass wir dieselben Functionen wie damals aufsuchen; der Unterschied besteht nur darin, dass die Kenntniss der Functionen für einen anderen Theil des Raumes gefordert wird, als früher. Bei Coulomb's Verfahren schwingt eine Scheibe, also ein flacher Cylinder in der Flüssigkeit, bei Mützel's Versuchen befand sich die Flüssigkeit im Inneren eines Hohlcyllinders und nimmt an dessen Schwingungen um seine Axe Theil. Die zunächst gesuchte Grösse, die Winkelgeschwindigkeit der oscillirenden Flüssigkeit, wird also bei Anwendung des älteren Verfahrens für den Raum ausserhalb, bei den neueren Versuchen innerhalb des Cylinderraumes gesucht.

Diese Winkelgeschwindigkeit ψ ist mit der Zeit t veränderlich und hängt ausserdem von den Coordinaten des Ortes x und r so ab, dass sie einer partiellen Differentialgleichung genügt, welche bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von ψ nach Gl. (6) § 4 der angeführten Abhandlung:

$$\rho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r^2 \psi}{r \partial r} \right) \right\}$$

1) Walter König, Wied. Ann. 32. p. 193. 1887.

2) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 642. 1887.

3) Kurt Mützel, Wied. Ann. 43. p. 15. 1891. Bresl. Inaug.-Diss.

4) O. E. Meyer, Journ. f. r. u. ang. Math. 59. p. 229. 1861.

oder:
$$\rho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right\}$$

lautet. Hierin sind ρ und η constante Grössen, erstere die Dichtigkeit, letztere der Reibungscoefficient der Flüssigkeit. Ueber das Coordinatensystem bemerke ich, dass r den Abstand von der Axe des Cylinders, welche zugleich die Drehungsaxe ist, bedeutet; die Coordinate x ist aber die senkrechte Entfernung von einer festen wagrechten Ebene, und zwar wähle ich dazu die durch die Mitte des cylindrischen Hohlraums gehende Ebene.

Bezeichne ich den Halbmesser des cylindrischen Hohlraums mit R , seine Höhe mit $2c$, so wird die Function ψ gesucht für das durch $-c < x < c$ und $0 < r < R$ angegebene Bereich ihrer Argumente. Um sie innerhalb dieses Bereiches zu bestimmen, dient neben der angegebenen Differentialgleichung noch die Bedingung, dass der Differentialquotient:

$$\frac{d\psi}{dr} = 0 \quad \text{für } r = 0,$$

also für Punkte der Axe verschwinde. Die Nothwendigkeit dieser Bedingung, welche auf verschiedene Weise bewiesen werden kann, lässt sich auch unmittelbar aus der allgemeinen Differentialgleichung erkennen, weil sie ohne diese Bedingung unzulässige Folgerungen für den Fall $r = 0$ liefern würde.

An den äusseren Grenzen jenes Bereiches ist anderen Bedingungsgleichungen zu genügen, durch welche die Beziehungen zwischen der Bewegung der Flüssigkeit und der des Apparates ausgedrückt werden. Nennen wir φ den Winkel, um welchen der Apparat sich zur Zeit t aus seiner Gleichgewichtsstellung heraus gedreht hat, so ist die Winkelgeschwindigkeit des Apparates durch den Differentialquotienten dieser Grösse nach der Zeit gegeben. Dieser von den Coordinaten x und r unabhängigen, nur mit der Zeit t veränderlichen Winkelgeschwindigkeit muss an allen drei Grenzflächen:

$$r = R \quad x = c \quad x = -c,$$

an welchen die Flüssigkeit den Apparat benetzt, die Winkelgeschwindigkeit, mit welcher sich die äusserste Flüssigkeitsschicht bewegt, gleich werden:

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt},$$

falls wir annehmen, dass die Flüssigkeit an den festen Flächen nicht gleitet, sondern fest haftet. Diese Annahme entspricht nach den bisherigen Beobachtungen für die von Mützel benutzten Stoffe, Messing und Glas in Berührung mit wässerigen Flüssigkeiten, der Wahrheit.

Der Drehungswinkel φ des Apparats wird als Function der Zeit t durch eine Differentialgleichung bestimmt, in welche die Drehungsmomente der auf den Apparat einwirkenden Kräfte eintreten. Auch diese Gleichung kann ich meiner früheren Abhandlung entnehmen¹⁾, jedoch mit einer geringen Veränderung; sie nimmt für den jetzigen Zweck die Form an:

$$M \frac{d^2\varphi}{dt^2} = -\tau\varphi - 2\pi\eta \left\{ R^3 \int_{-c}^c dx \left(\frac{\partial\psi}{\partial r} \right)_{r=R} + \int_0^R dr r^3 \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \right)_{x=c} - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \right)_{x=-c} \right] \right\}.$$

Hierin ist M das Trägheitsmoment des Apparats und τ das Torsionsmoment des Fadens oder Drahts, an welchem der Apparat aufgehängt ist; für die letztere Grösse kann, wenn der Apparat an zwei Fäden hängt, unter der Voraussetzung unendlich kleiner Schwingungen das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung gesetzt werden.

Die letzten Glieder der Differentialgleichung enthalten die Summe der Drehungsmomente, welche auf die drei inneren Flächen des Apparats durch die Reibung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten ausgeübt werden; und zwar bezieht sich das erste Integral auf die cylindrische Randfläche, das zweite auf den Deckel und das dritte auf den Boden des schwingenden Gefässes. Alle drei Glieder unterscheiden sich von den entsprechenden in der früheren Formel durch ihr Vorzeichen, weil jetzt die Reibung an den inneren, wie früher an den äusseren Flächen des cylindrischen

1) O. E. Meyer, Journ. f. Math. 59. p. 244. GL (7). § 4. 1861. Wied. Ann. 82. p. 646. 1887.

Apparats, zu berechnen ist; die Normale jeder der Flächen liegt also entgegengesetzt gerichtet, und deshalb ist das Vorzeichen des Differentialquotienten der Winkelgeschwindigkeit ψ nach der senkrecht zur Fläche gerichteten Coordinate jetzt gegen früher geändert.

Durch diese Formeln sind die gesuchten Grössen ψ und φ völlig bestimmt, wenn die zur Zeit $t = 0$ gültigen Werthe:

$$\psi = \Psi, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \Psi_1, \quad \varphi = \Phi$$

gegeben sind. Ψ ist eine Function von x und r , die beiden anderen Grössen Ψ_1 und Φ sind constant.

Der partiellen Differentialgleichung genügt die particulare Lösung¹⁾:

$$\psi = (A \cos px + B \sin px) P(r) e^{-m^2 t},$$

in welcher die Function $P(r)$ die Differentialgleichung:

$$0 = \frac{dP(r)}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{dP(r)}{dr} + q^2 P(r)$$

erfüllt, während A und B constante Grössen bedeuten; die Parameter m, p, q sind durch die Gleichung:

$$m^2 q = (p^2 + q^2) \eta$$

miteinander verbunden. Durch Integration ergibt sich:

$$P(r) = S(qr) + D Q(qr),$$

worin D eine constante Grösse ist; dagegen sind S und Q die Functionen:

$$S(qr) = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1 - z^2} e^{i q r z},$$

$$Q(qr) = S(qr) \int_1^{\infty} \frac{dr}{r^3 (S(qr))^2};$$

der letzteren kann auch die Form:

$$Q(qr) = \int_1^{\infty} dz \sqrt{z^2 - 1} e^{i q r z}$$

gegeben werden, wenn das Vorzeichen der Grösse:

$$iq = q \sqrt{-1} = \sqrt{p^2 - \frac{q}{\eta} m^2}$$

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 647. 1887.

so gewählt werden kann, dass ihr reeller Theil negativ ausfällt.

Für unsere jetzige Aufgabe, die Bewegung der Flüssigkeit im Inneren des Cylinders zu berechnen, fällt die Function Q , welche bei einer früheren Untersuchung¹⁾ über die Bewegung der ausserhalb befindlichen Flüssigkeit allein zu verwenden war, ganz fort. Denn sie genügt nicht der Bedingung, dass sie für $r = 0$ verschwinden soll. Diese Eigenschaft besitzt aber die Function S . Demnach ist $D=0$ und:

$$P(r) = S(qr) = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1-z^2} e^{iqrz} = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1-z^2} \cos qrz.$$

Die Bestimmung der übrigen Constanten gestaltet sich verschieden, je nachdem die particulare Lösung eine Bewegung darstellt, welche der Apparat und die Flüssigkeit gemeinsam ausführen, oder aber eine solche Bewegung, dass allein die Flüssigkeit an ihr theilhaft ist, ohne dass der Apparat mitbewegt wird.

Untersuchen wir zunächst ein particulares Integral der ersteren Art, so muss der entsprechende Winkel φ durch eine Formel von der Gestalt:

$$\varphi = -\frac{C}{m^2} e^{-m^2 t}$$

und die Winkelgeschwindigkeit des Apparates durch:

$$\frac{d\varphi}{dt} = C e^{-m^2 t}$$

dargestellt werden können, wo C constant ist und m den früheren Werth hat. Es ist aber sofort klar, dass wir der Forderung, es solle sowohl für $r = R$ als auch für $x = \pm c$:

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt}$$

gemacht werden, nicht durch die angenommenen Werthe der beiden Functionen ψ und φ genügen können; wenigstens ist es unmöglich, so lange wir uns auf eine einzige particulare Lösung beschränken.

Wohl aber gelingt der Versuch, durch eine unendliche Reihe von particularen Integralen den nothwendigen Bedin-

1) O. E. Meyer, l. c. p. 648.

gungen Rechnung zu tragen. Wir setzen also, um zunächst den Bedingungen für $x = \pm c$ zu genügen, ein Glied an, in welchem $q = 0$ angenommen wird, und setzen darauf für den Parameter p der Reihe nach die Werthe:

$$p = \frac{\pi}{2c}, \quad \frac{3\pi}{2c}, \quad \frac{5\pi}{2c}, \dots, \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c}, \dots,$$

so erhalten wir die Reihe:

$$\psi = \left\{ C \frac{\cos px}{\cos pc} + \sum B_n \sin \left(\frac{2n-1}{2} \frac{c-x}{c} \pi \right) S(qr) \right\} e^{-m^2 t},$$

in welcher das Summenzeichen sich auf alle positiven ganzzahligen Werthe von n bezieht; die Bezeichnung ist so gewählt, dass die Bedeutung von p und q fortan durch die Formeln:

$$p^2 = \frac{q}{\eta} m^2, \quad q^2 = \frac{q}{\eta} m^2 - \left(\frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2$$

bestimmt sein soll. Durch die Summe dieser Reihe, welche der Bedingung, für $x = \pm c$ von r unabhängig zu werden, bereits genügt, können wir auch erreichen, dass sie für $r = R$ von x unabhängig werde, sobald wir die Constanten B_n aus folgender, nach trigonometrischen Functionen fortschreitenden Reihenentwicklung:

$$C \left(1 - \frac{\cos px}{\cos pc} \right) = \sum B_n \sin \left(\frac{2n-1}{2} \frac{c-x}{c} \pi \right) S(qR)$$

bestimmen. So erhält man die Formel:

$$\psi = C F(m, x, r) e^{-m^2 t},$$

in welcher:

$$F(m, x, r) = \frac{\cos px}{\cos pc} + \sum b \sin \left(\frac{2n-1}{2} \frac{c-x}{c} \pi \right) \frac{S(qr)}{S(qR)}$$

$$\text{und} \quad b = \frac{1}{(2n-1)\pi} \cdot \frac{16p^2 c^2}{4p^2 c^2 - (2n-1)^2 \pi^2} = \frac{4}{2n-1} \frac{p^2}{\pi q^2}$$

gesetzt ist, als Ausdruck der gesuchten Function, welche den Bedingungen, sowohl für $x = \pm c$, als auch für $r = R$ den Werth:

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt} = C e^{-m^2 t}$$

anzunehmen, Genüge leistet.

Der in dieser particularen Lösung enthaltene Parameter m und die von ihm abhängigen Grössen p und q werden bestimmt durch Einsetzen von φ und ψ in die Dif-

ferentialgleichung, welche sich auf die Bewegung des Apparates bezieht. So erhält man die Gleichung:

$$0 = M m^2 + \frac{\tau}{m^2} + \pi \eta R^4 p \operatorname{tg} p c - 2 \pi \eta \sum b \Theta(R),$$

in welcher:

$$\Theta(r) = \frac{1}{S(qr)} \left\{ \frac{4cr^3}{(2n-1)\pi} \cdot \frac{dS(qr)}{dr} - \frac{2n-1}{c} \pi \int_0^r dr r^3 S(qr) \right\}$$

gesetzt ist. Dieser Ausdruck lässt sich wesentlich vereinfachen durch Benutzung der Differentialgleichung:

$$0 = \frac{d^2 S(qr)}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{dS(qr)}{dr} + q^2 S(qr).$$

aus welcher durch Integration die Beziehung:

$$0 = r^3 \frac{dS(qr)}{dr} + q^2 \int_0^r S(qr) r^3 dr$$

folgt. So ergibt sich:

$$\Theta(r) = b c R^3 S'(qr),$$

wenn:

$$S'(qr) = \frac{1}{S(qr)} \frac{dS(qr)}{dr}$$

gesetzt wird. Wir haben also schliesslich zur Bestimmung von m die Gleichung:

$$0 = M m^2 + \frac{\tau}{m^2} + \pi \eta R^4 p \operatorname{tg} p c - 2 \pi \eta c R^3 \sum b^2 S'(qR),$$

in welcher, wie schon oben, gesetzt ist:

$$b = \frac{4}{2n-1} \frac{p^2}{\pi q^2}; \quad q^2 = p^2 - \left(\frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2; \quad p^2 = \frac{g}{\eta} m^2.$$

Ehe wir die Werthe von m aufsuchen, welche dieser Gleichung genügen, betrachten wir, um die Theorie nicht unvollständig zu lassen, die Bewegungen, welche die Flüssigkeit unabhängig von dem Apparate ausführen kann. Diese Bewegungen werden durch particulare Auflösungen von der Form:

$$\psi = A \sin \left(\nu \frac{x}{c} \pi \right) S(xr) e^{-\mu^2 t}$$

dargestellt, wenn ν eine ganze Zahl und x ein Parameter ist, welcher durch die Gleichung:

$$0 = S(xR)$$

bestimmt wird, während beide Grössen mit μ durch die Formel:

$$u^2 = \frac{\eta}{\varphi} \left(x^2 + \left(\nu \frac{\pi}{c} \right)^2 \right)$$

verbunden sind. A ist eine Constante, welche vorläufig unbestimmt bleibt. Dass Bewegungen, welche die Flüssigkeit in der durch diese Formeln angedeuteten Weise ausführt, keinen Einfluss auf den Apparat ausüben können, ist leicht ohne Rechnung einzusehen; denn an den Wandungen des hohlen Cylinders ist überall $\psi = 0$, und die auf die obere Hälfte des Apparates wirkende Reibung hält der auf die untere ausgeübten das Gleichgewicht.

Vereinigen wir alle particularen Lösungen, so erhalten wir als vollständigen Werth der Winkelgeschwindigkeit eines Flüssigkeitstheilchens die doppelten Summen:

$$\psi = \sum C F(m, x, r) e^{-m^2 t} + \sum \sum A \sin \left(\nu \frac{x}{c} \pi \right) S(xr) e^{-\mu^2 t};$$

hierin ist:

$$F(m, x, r) = \frac{\cos px}{\cos pc} + \sum (-1)^{n+1} b \cos \left(\frac{2n-1}{2} \frac{x}{c} \pi \right) \frac{S(qr)}{S(qR)},$$

und es sind die Summen über alle positiven ganzen Zahlen n und ν , sowie über alle Wurzeln m und x der angegebenen transcendenten Gleichungen auszudehnen. Für die Winkelgeschwindigkeit des Apparates und den Werth des Drehungswinkels φ erhalten wir die einfacheren Formeln:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \sum C e^{-m^2 t}, \quad \varphi = - \sum \frac{C}{m^3} e^{-m^2 t}.$$

Die bis jetzt als willkürlich angesehenen constanten Factoren C und A , welche für jedes einzelne Glied einen von den übrigen verschiedenen Werth annehmen können, müssen aus den für $t = 0$ geltenden Bedingungen des Anfangszustandes bestimmt werden. Das kann für die Constanten A sehr leicht nach bekannten Methoden geschehen, sodass wir erhalten:

$$Ac \int_0^R dr r^3 (S(xr))^2 = \int_{-c}^c dx \sin \left(\nu \frac{x}{c} \pi \right) \int_0^R dr r^3 \psi S(xr).$$

Dass dieses Verfahren hier zulässig ist, erkennen wir zunächst aus der Bemerkung, dass das Integral:

$$\int_{-c}^c dx F(m, x, r) \sin \left(\nu \frac{x}{c} \pi \right) = 0$$

ist, weil $F(m, x, r)$ eine gerade Function von x ist; ferner ist, wenn α_1 und α_2 zwei verschiedene Wurzeln der Gleichung:

$$S(\alpha R) = 0$$

sind, auch das Integral:

$$\int_0^R dr r^3 S(\alpha_1 r) S(\alpha_2 r) = 0.$$

wie leicht aus der Differentialgleichung bewiesen werden kann; und endlich ist bekanntlich:

$$\int_{-c}^c dx \sin\left(\nu \frac{x}{c} \pi\right) \sin\left(\nu' \frac{x}{c} \pi\right) = 0,$$

wenn ν und ν' voneinander verschiedene ganze Zahlen sind.

Zur Bestimmung der Constanten C dient ausser diesen noch folgende Formel:

$$\begin{aligned} & (p_1^2 - p_2^2) \int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 F(m_1, x, r) F(m_2, x, r) \\ &= \frac{1}{2} R^4 (p_1 \operatorname{tg} p_1 c - p_2 \operatorname{tg} p_2 c) - R^3 c \sum (b_1^2 S'(q_1 R) - b_2^2 S'(q_2 R)), \end{aligned}$$

in welcher:

$$b_1 = \frac{4}{2n-1} \frac{p_1^2}{\pi q_1^2}, \quad b_2 = \frac{4}{2n-1} \frac{p_2^2}{\pi q_2^2}$$

gesetzt ist. Wenn nun m_1 und m_2 beide der zur Bestimmung von m aufgestellten Gleichung genügen, so ist:

$$\int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 F(m_1, x, r) F(m_2, x, r) = \frac{1}{2\pi\varrho} \left\{ \frac{\tau}{m_1^2 m_2^2} - M \right\},$$

falls m_1 und m_2 voneinander verschieden sind. Somit ist durch die Formel:

$$\begin{aligned} & C \left\{ 2\pi\varrho \int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 (F(m, x, r))^2 + M - \frac{\tau}{m^2} \right\} \\ &= 2\pi\varrho \int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 \Psi F(m, x, r) + M \Psi_1 + \frac{\tau}{m^2} \Psi \end{aligned}$$

auch C , die letzte der Constanten bestimmt; und damit sind die gesuchten Functionen, die Winkelgeschwindigkeit ψ der Flüssigkeit und der Ablenkungswinkel φ des Apparates, vollständig gefunden.

Um die Natur dieser Functionen übersehen zu können, haben wir die Wurzeln m der Gleichung:

$$0 = M m^2 + \frac{\tau}{m^2} + \pi \eta R^4 p \operatorname{tg} p c - 2 \pi \eta c R^3 \sum b^2 S'(q R)$$

zu untersuchen. Die hier vorkommende Function $S(qr)$ nähert sich mit wachsendem Werthe ihres Arguments, wie die Differentialgleichung für $r = \infty$ erkennen lässt, der Proportionalität mit $\cos qr$; es ist also für grosse Werthe von R annäherungsweise:

$$S'(qr) = -q \operatorname{tg} q R.$$

Hieraus erkennen wir, dass die beiden letzten Glieder obiger Gleichung einander sehr ähnlich gebildet sind, und dürfen schliessen, dass beide die Eigenschaft besitzen, für gewisse Werthe ihrer Argumente ∞ zu werden und bei weiterem Wachsen des Arguments unmittelbar darauf den Werth $-\infty$ anzunehmen. Diese Werthe sind für die Function $p \operatorname{tg} p c$ durch:

$$p = \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \quad \text{oder} \quad q = 0$$

gegeben; für die andere Function sind es die Werthe, für welche $S(qr)$ verschwindet; auch diese Werthe sind sämmtlich reell. Lassen wir also in der Function, welche die rechte Seite unserer Gleichung bildet, m und die von ihm abhängenden Grössen:

$$p^2 = \frac{\rho}{\eta} m^2, \quad q^2 = p^2 - \left(\frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2$$

von 0 bis ∞ auf reellem Wege stetig wachsen, so treffen wir in regelmässiger Wiederkehr Stellen, an denen die Function ∞ und gleich darauf $-\infty$ wird. Zwischen je zwei solchen Stellen muss ein Punkt liegen, an welchem die betrachtete Function durch 0 geht. So finden wir unendlich viele reelle positive Wurzeln m , neben welchen die ihrem absoluten Werthe nach gleichen negativen unberücksichtigt bleiben dürfen.

Bei dieser Beweisführung ist freilich zu beachten, dass zugleich mit $\operatorname{tg} p c$ auch der Factor des letzten Gliedes, in welchem:

$$b = \frac{4}{2n-1} \frac{p^2}{\pi q^2}$$

ist, den Werth ∞ erreicht, und zwar ist der Werth der Grösse $b^2 S'(qR)$ von derselben Ordnung (q^{-2}) des Unendlichen, wie der von $\operatorname{tg} pc$. Ein Wechsel des Vorzeichens findet hier nicht statt. Demnach gilt die soeben aufgestellte Behauptung über den Verlauf der Function nicht allgemein, aber doch unter der Bedingung, dass die Höhe $2c$ des cylindrischen Gefässes gering ist im Vergleiche zu seinem Halbmesser R . Diese Bedingung war bei Hrn. Mützel's Versuchen erfüllt.

Ausser den unendlich vielen reellen m genügen der Gleichung im allgemeinen noch vier complexe von der Form

$$m = a + bi, \quad a - bi, \quad -a + bi, \quad -a - bi,$$

wo a und b reell und positiv sind. Auch diese können unter Umständen, welche in unserem Falle nicht zutreffen, reell werden; niemals aber können mehr als vier complexe Wurzeln m auftreten. Der Beweis für diese Thatsache kann auf dieselbe Weise erbracht werden, wie ich es früher¹⁾ für ähnliche transcendente Gleichungen gethan habe.

Diesen complexen Werthen des Parameters entsprechen particulare Lösungen, welche die Functionen:

$$e^{-(a^2-b^2)t} \cos 2abt \quad \text{und} \quad e^{-(a^2-b^2)t} \sin 2abt$$

enthalten, also periodische Schwingungen darstellen, deren Schwingungsdauer T und logarithmisches Decrement λ durch die Formeln:

$$2abT = \pi, \quad (a^2 - b^2)T = \lambda$$

bestimmt sind. Die anderen particularen Lösungen beziehen sich auf die nichtperiodischen Bewegungen, welche mit wachsender Zeit rascher abnehmen und daher bald nach dem Beginne des Versuches zur Ruhe gelangen. Diese particularen Lösungen kommen daher für die Berechnung der Beobachtungen nicht in Betracht.

Um die Schwingungszeit und das Decrement für die periodischen Bewegungen zu berechnen, haben wir in unserer Gleichung z. B. $m = a + bi$, also:

$$m^2 = \frac{\lambda + \pi i}{T}, \quad p^2 = \frac{q}{\eta} \frac{\lambda + \pi i}{T}$$

1) O. E. Meyer, Journ. f. r. u. ang. Math. 62. p. 201. 1863.

und:
$$q^2 = \frac{\rho}{\eta} \frac{\lambda + \pi i}{T} - \left(\frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2 = \frac{\rho}{\eta T} (w + vi)^2$$

zu setzen, falls wir v und w durch die Formeln:

$$v^2 - w^2 = h^2 T - \lambda, \quad 2vw = \pi$$

bestimmen, wo zur Abkürzung:

$$h = \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \sqrt{\frac{\eta}{\rho}}$$

geschrieben ist. Die Function:

$$\operatorname{tg} pc = \operatorname{tg} \left((a + bi) c \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} \right)$$

nähert sich mit wachsendem c dem Grenzwerthe i , welchen ich für sie einführen darf, wenn die Function:

$$e^{-2bc\sqrt{\rho/\eta}}$$

gegen 1 vernachlässigt werden kann. Ebenso setze ich unter der Voraussetzung eines grossen Werthes von R :

$$S'(qr) = -q \operatorname{tg} q R = -qi = (v - wi) \sqrt{\frac{\rho}{\eta T}}.$$

Dadurch verschwinden aus der Gleichung alle transcendenten Functionen, und sie lässt sich in folgende Form bringen:

$$0 = M \frac{\lambda + \pi i}{T} + \tau T \frac{\lambda - \pi i}{\pi^2 + \lambda^2} + \pi \sqrt{\eta \rho} R^4 (a - b) \\ - 32 \sqrt{\frac{\eta \rho}{T}} c R^3 \sum \frac{(\lambda + \pi i)(\lambda - \pi i - h^2 T)(v + wi)}{\pi (2n-1)^2 (v^2 + w^2)^2}.$$

Zerlegt man diese Formel in ihren reellen und in ihren imaginären Theil, so erhält man zwei Gleichungen, aus welchen a und b oder λ und T berechnet werden könnten.

Da ich aber nur das Ziel verfolge, eine Formel herzu-
leiten, welche zur Berechnung des Reibungscoëfficienten η
aus den beobachteten Werthen von λ und T dienen kann.
so verzichte ich auf die Durchführung dieser Rechnung.
Für unseren Zweck ist es vorthailhaft, das Drehungsmoment
 τ aus den Formeln fortzuschaffen. Da nämlich der Apparat
mit seinem flüssigen Inhalt an zwei Fäden aufgehängt war
und unter dem Einflusse der Schwere hin und her schwang,
so hat τ bei jedem Versuche einen anderen Werth. Wir
multipliciren daher den reellen Theil der Formel mit π ,
den imaginären mit λ und addiren beide; dadurch erhalten
wir eine neue Formel, welche ich nicht vollständig angeben

will. Ich vernachlässige nämlich das Quadrat der kleinen Grösse λ , deren Werth bei Hrn. Mützel's Versuchen zwischen 0,15 und 0,20 lag, und erhalte die Formel:

$$2 M \lambda = \sqrt{\eta \rho T} \left\{ R^4 \sqrt{\frac{(\pi - \lambda)^2}{2}} + 2 c R^3 K \right\},$$

in welcher die Grösse K die Bedeutung hat, dass:

$$K = \sum \left(\frac{4}{2n-1} \right)^2 \frac{(\pi^2 - 8\lambda h^2 T) w - \pi(2\lambda + h^2 T) v}{(v^2 + w^2)^2}$$

ist. Nach dieser Formel kann zunächst $\sqrt{\eta \rho T}$ und daraus der Reibungscoefficient η berechnet werden.

Man lässt zunächst das letzte, von der Höhe $2c = \delta$ abhängige Glied fort, um einen angenähert richtigen Werth von η zu erhalten. Mit diesem berechnet man h für $n = 1, 2, 3$ u. s. w., löst dann die beiden Gleichungen auf, welche v und w bestimmen, und berechnet so viele Glieder der Reihe K , wie erforderlich scheinen, um einen hinlänglich genauen Werth von η zu erhalten. Nöthigenfalls wiederholt man diese Rechnung.

Die Uebereinstimmung dieser Formeln mit den Ergebnissen der Beobachtungen hat Hr. Mützel nachgewiesen. Aus seinen Zahlen ergibt sich gleichfalls, dass die eingeführten Vernachlässigungen zulässig waren. Annäherungsweise ist:

$$b^2 = ab = \frac{\pi}{2T}, \text{ also } 2bc \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} = c \sqrt{\frac{2\pi\rho}{\eta T}}.$$

Setzt man hierin $c = 1,23 \text{ cm}$, $\rho = 1$, $\eta = 0,010 \square \text{ cm}$, $T = 28,5 \text{ Secunden}$, so findet man den Zahlenwerth 5,78; es ist aber:

$$e^{-5,78} = 0,003$$

also wirklich, wie angenommen wurde, zu vernachlässigen.

II. *Ueber innere Reibung von Flüssigkeiten;* *von Kurt Mützel.*

Einleitung.

Die Methoden, welche bisher angewendet worden sind, um die innere Reibung flüssiger Körper zu bestimmen, sind Beobachtungen oscillirender Schwingungen und Beobachtungen von Durchflusszeiten durch capillare Röhren. Zur ersten Classe gehört zunächst die ältere Coulomb'sche Methode, sodann die Abänderung derselben durch Maxwell. Sehr verwandt damit ist die Untersuchungsart, welche Piotrowski auf Vorschlag von Helmholtz anwandte, indem derselbe aus den Schwingungen einer die betreffende Flüssigkeit enthaltenden Hohlkugel die Reibung zu ermitteln suchte. Ebenfalls als eine Abänderung der ursprünglichen Coulomb'schen kann die von Hrn. Prof. O. E. Meyer herführende Methode bezeichnet werden, welche darin besteht, dass die Schwingungen eines Hohlcyinders beobachtet werden, welcher mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. — Da dieselbe bis jetzt noch nirgends angewendet worden ist, jedoch mit Rücksicht auf die erreichbare Genauigkeit der theoretischen Behandlung grosse Vorzüge hat, so unternahm ich es, sie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Als Untersuchungsstoff wählte ich dazu Salzlösungen und hatte als Ziel dabei zweierlei im Auge. Einmal wollte ich der Frage, welche bisher mit Ausnahme der Brückner'schen¹⁾ Versuche fast gar nicht beachtet worden war, näher treten, wie sich nämlich der Reibungscoëfficient eines Lösungsgemisches zu den Coëfficienten der Einzellösungen verhält, dann aber wollte ich untersuchen, in welcher Weise die Reibungsconstante einer Lösung von den Bestandtheilen derselben abhängig ist. — Die dazu nöthigen Beobachtungen führte ich im Wintersemester 1889/90 und im Sommersemester 1890 im physikalischen Institut der Universität Breslau aus.

1) Brückner, Ueber innere Reibung von Salzlösungen. Halle 1890.

Bei Abfassung meiner Arbeit hat mich mein hochverehrter Lehrer, Hr. Geh. Rath Prof. Dr. O. E. Meyer wiederholt aufs freundlichste unterstützt. Ich gestatte mir an dieser Stelle ihm hierfür, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank zu sagen.

§ 1. Beschreibung der Beobachtungsmethode und des Apparates.

Wie bereits erwähnt, war die Methode, welche ich bei meinen Versuchen anwandte, eine Abänderung der früheren Coulomb'schen mit schwingenden Scheiben, indem ich die logarithmischen Decremente der Schwingungsamplituden eines Hohlcyinders beobachtete, welcher vollständig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde. Es liegt dieser Methode die Anschauung zu Grunde, dass die innen befindliche Flüssigkeit vermöge ihrer grossen Trägheit bestrebt ist, ihren Platz im Raum unverändert beizubehalten, während der umgebende Cylinder in hin und her gehende Rotationsbewegungen gesetzt, der Flüssigkeit einen Theil seiner Bewegung mittheilt, wodurch er selbst allmählich in seiner eigenen Bewegung gehemmt wird. Je nach der Stärke der Geschwindigkeitsübertragung von einer Flüssigkeitsschicht zur nächstbenachbarten wird entweder die ganze Flüssigkeit oder nur ein Theil derselben von dem schwingenden Cylinder mitgeführt. Die von letzterem ausgeführten Schwingungsamplituden bilden eine fallende geometrische Reihe. Die Amplituden werden vermittelst der Spiegelablesung mit Fernrohr und Scala beobachtet, darnach wird der Logarithmus des Exponenten der Reihe, d. h. das logarithmische Decrement berechnet, welches alsdann zur Bestimmung des Reibungscoëfficienten dient.

Der Apparat, welcher bifilar an dünnen Messingdrähten aufgehängt wurde, bestand aus einem niedrigen Hohlcynder, dessen Rand aus Messing gearbeitet war, während der Boden durch eine eingesetzte Spiegelglasscheibe gebildet wurde. Dies geschah, um zu jeder Zeit in das Innere des Apparates sehen zu können, was sowohl für das Füllen als für die Controle hinsichtlich etwaiger entstandener Luftbläschen

als durchaus nothwendig erschien. Den oberen Verschluss bildete eine Messingscheibe, welche mit vier Schrauben an den etwas breiteren, nach aussen überragenden oberen Cylinderrand angeschraubt wurde. In der Mitte hatte diese Deckschraube eine Oeffnung zum Einschrauben des an einer Axe befestigten Spiegels. Letzterer trug an seinem oberen Ende zwei Haken, mit denen der ganze Apparat an ein Aufhängestück gehängt wurde, in welchem die beiden Drähte festgeklemt waren; die oberen Enden der letzteren waren in einem Torsionskreis befestigt. Die Axe des Spiegels war durchbohrt und mit einem kleinen Hahne versehen, welcher beim Einschrauben des Spiegels in den gefüllten Cylinder zur Vermeidung von Druck geöffnet, während der Beobachtung jedoch geschlossen wurde.

Der innere Durchmesser des Hohlcyinders war = 19,79 cm
die Höhe desselben = 2,46 "

In einer Entfernung von 2,5 m vor dem Spiegel befand sich das Beobachtungsfernrohr mit einer in Millimeter getheilten Scala. Anfangs benutzte ich eine gerade Scala und musste demnach alle abgelesenen Tangenten mittelst einer zu diesem Zweck angelegten Correctionstabelle auf Bogen reduciren.

Später verwandte ich eine Kreisscala, deren Radius 2500 mm war, sodass die abgelesenen Scalentheile direct den Ausschlag angaben.

Bei allen Beobachtungen habe ich nur die ganzen Amplituden in dem Intervall von 900 mm und 150 mm verwendet, weil diese die Constanz des logarithmischen Decrementes am besten zeigten; ich machte jedesmal vier bis sechs Reihen von Beobachtungen, nahm in jeder den Mittelwerth der Decrementes und aus diesen Mittelwerthen den Hauptmittelwerth, den ich der weiteren Berechnung zu Grunde legte.

Gegen Luftströmungen wurde der Apparat dadurch geschützt, dass er seine Schwingungen in einem allseitig geschlossenen Glaskasten ausführte, aus welchem jedoch der Spiegel herausragte.

Eine elastische Nachwirkung der Drähte infolge der Torsion beim Schwingen war kaum vorhanden, was daran lag, dass die Drähte sehr dünn und die Ausschlagswinkel

nicht allzugross waren. Auch suchte ich es einzurichten, dass jedesmal die Anfangsamplituden gleich gross wurden, wie es Schmidt¹⁾ in seiner Dissertation über innere Reibung fester Körper verlangt. Um diese Forderung leicht und sicher zu erreichen, wurde der Apparat zum Schwingen mittelst eines Magnets gebracht, welcher einen unter dem Spiegel befestigten kleinen Eisenstift anzog.

§ 2. Bestimmung des Trägheitsmomentes des Reibungsapparates.

Bevor ich die beabsichtigten Versuche ausführte, musste ich das Trägheitsmoment des Apparates und zur Bestimmung dieses zunächst das Torsionsmoment der Drähte sowie das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung kennen lernen. Ich erreichte dies durch die von G. v. Piotrowski²⁾ angewandte Methode, indem ich ausser den Schwingungen des Reibungsapparates noch die eines Hilfsapparates bei unifilarer und bifilarer Aufhängung beobachtete. Der Hilfsapparat bestand aus einer horizontal aufzuhängenden flachen Messingstange, an welche senkrecht in ihrer Mitte eine den Spiegel tragende Axe angeschraubt war. Der Spiegel hatte zwei kleine Haken zur Befestigung an das Aufhängestück. Auf der Stange ragten in zwei verschiedenen Entfernungen vom Mittelpunkte je zwei feine Stahlstifte hervor, welche die auf die Stange aufgesetzten, genau cylindrisch gearbeiteten Gewichte festhalten sollten. Letztere trugen in ihren Böden eine den Stiften entsprechende feine Bohrung, und zwar genau in der Mitte, sodass die Entfernung der Mitte der Stifte von der Mitte der Aufhängungsaxe auch die Entfernung der Schwerpunkte der aufgesetzten Gewichte von der Umdrehungsaxe des Apparates war. — Die Schwingungszeiten wurden mit Hilfe der Spiegelablesung bestimmt; indem ich die Beobachtungen über mehrere hundert Schwingungen ausdehnte, erhielt ich die Zeiten bis auf den 1000. Theil einer Secunde genau.

Die Theorie, nach welcher das Trägheitsmoment berech-

1) P. M. Schmidt, Ueber innere Reibung fester Körper. Inaug.-Diss. Breslau. 1877. — Wied. Ann. 2. p. 48, 241. 1877.

2) Helmholtz u. v. Piotrowski, Wien. Ber. 40. p. 616. 1860.

net wurde, ist folgende. Wenn die hin und hergehenden Schwingungen bei bifilarer Aufhängung stattfinden, so ist die Differentialgleichung dieser Bewegung:

$$M \frac{d^2 w}{dt^2} = - \left(a G + \frac{2b}{L} \right) w.$$

Darin bedeutet:

M das Trägheitsmoment der schwingenden festen Theile,

w den Ablenkungswinkel von der Ruhelage,

t die Zeit,

a das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung,

G das Gewicht der aufgehängten festen Theile,

b das Torsionsmoment des Drahtes für die Längeneinheit,

L die Länge jedes der beiden Aufhängungsdrähte.

Bezeichnet T die Schwingungsdauer, so ist:

$$T = \pi \sqrt{\frac{M}{a G + \frac{2b}{L}}}.$$

Für zwei verschiedene Entfernungen r' und r'' der Schwerpunkte der Hülfsgewichte von der Umdrehungsaxe erhält man ein T' und T'' und daraus den Werth von $(a G + 2b/L)$, worin noch a und b einzeln zu bestimmen sind. Zunächst findet man b durch Schwingungen des Hilfsapparates bei unifilarer Aufhängung mittelst der Gleichung:

$$M \frac{d^2 w}{dt^2} = - \frac{b}{l} w,$$

in welcher l die Länge des Drahtes ist, während die übrigen Buchstaben ihre frühere Bedeutung beibehalten. Die Schwingungszeit τ ist hier $\tau = \pi \sqrt{l M / b}$ und für zwei verschiedene Entfernungen r' und r'' erhält man ein τ' und τ'' , woraus sich b ergibt. Damit ist auch a bestimmt. Mit Hülfe dieser Werthe findet man das Trägheitsmoment bei bifilarer Aufhängung aus der Gleichung:

$$M = \left(a G + \frac{2b}{L} \right) \frac{T^2}{\pi^2},$$

worin jetzt unter G das Gewicht des Reibungsapparates zu verstehen ist und T aus Schwingungsversuchen mit diesem ermittelt werden muss, bei unifilarer Aufhängung aus der Gleichung $M = b T^2 / l \pi^2$.

Die für die Berechnung nothwendigen Werthe in Bezug auf den Hilfsapparat und den Reibungsapparat sind folgende:

I. Hilfsapparat:

das Gewicht des Apparates incl. Spiegel	= 183,63	g
das Aufhängestück	= 5,22	"
jedes der Gewichte = 401,03 g, also 2 m	= 802,06	"
der ganze Hilfsapparat oder G	= 990,91	"
Entfernung der weiteren Stifte von der Umdrehungsaxe r'	= 12,71	cm
" " näheren " " " " r''	= 6,36	"
Drahtlänge bei unifilarer Aufhängung l	= 153,9	"
Schwingungszeit τ'	= 119,4058	sec.
Schwingungszeit τ''	= 65,5685	"
Drahtlänge bei bifilarer Aufhängung L	= 185,9	cm
Schwingungszeit T'	= 48,1008	sec.
Schwingungszeit T''	= 26,4261	"

II. Reibungsapparat:

das Gewicht incl. Spiegel	= 1248,77	g
das Aufhängestück	= 5,22	"
mithin das ganze Gewicht G	= 1253,99	"
die Schwingungsdauer bei unifilarer Aufhängung	= 88,1467	sec.
" " " bifilarer "	= 32,6478	"

Mit Hülfe dieser Werthe ergibt sich:

$$\begin{aligned} aG + 2b/L &= 593,92 \\ b &= 14821,9 \\ a &= 0,43844 \end{aligned}$$

Darnach erhalte ich aus der Formel $M = (aG + 2b/L)T^2/\pi^2$:

$$M = 76285$$

und aus der Formel $M = bT^2/l\pi^2$:

$$M = 75818.$$

Die Differenz beider Werthe beträgt 466, was einer Abweichung der Werthe von einander um 0,6 Proc. entspricht. Der Mittelwerth aus beiden M , welcher von denselben nur um 0,3 Proc. abweicht, und den ich den weiteren Berechnungen zu Grunde lege, ist:

$$M = 76052 \text{ (g-cm}^2\text{-sec.)}$$

§ 3. Bestimmung des Widerstandes beim Schwingen in der Luft.

Wenn der Reibungsapparat in Schwingungen gesetzt ist, so rührt die fortwährende Hemmung seiner Bewegungen

nicht allein von der Flüssigkeitsreibung im Inneren desselben her, sondern hat auch zum Theil ihren Grund in der inneren Reibung und dem Widerstande der äusseren Luft, sowie der inneren Reibung der Aufhängungsdrähte. Von den gefundenen logarithmischen Decrementen bei der Flüssigkeitsreibung ist daher ein Correctionsglied abzuziehen, welches die Grösse dieser letzteren Hemmungen angibt. Um dieses zu ermitteln, liess ich den Apparat leer schwingen und bestimmte das logarithmische Decrement der aufeinander folgenden Amplituden. Da hierbei die Schwingungen nur sehr langsam abnahmen, verzeichnete ich die Umkehrpunkte des Fadenkreuzes nur immer nach 10 Schwingungen, sodass jede Amplitude von der vorhergehenden um $10T$ entfernt war. Dieses Verfahren setzte ich durch 300 Schwingungen fort und erhielt daraus als Hauptmittel sämtlicher logarithmischer Decremente (in Brigg'schen Logarithmen) den Werth:

$$\varepsilon_0 = 0,000\,968.$$

Man könnte nun sagen, dass man diesen Werth nicht von den für die Flüssigkeitsreibung gefundenen logarithmischen Decrementen abziehen dürfe, weil darin noch der Widerstand stecke, welcher von der inneren Reibung der im Hohlcyylinder befindlichen Luft herrühre. Jedoch diese eingeschlossene Luft übt nicht den geringsten Einfluss auf die Bewegung des Cylinders aus, da sie von demselben vollständig mitgeführt wird und ihre Trägheit viel zu schwach ist, um dem schweren Cylinders irgend ein Bewegungshinderniss entgegensetzen zu können. Dass die innen befindliche Luft vollständig mitgeführt wird, konnte ich mit einem anderen Apparat nachweisen, welcher ähnlich wie der beschriebene gebaut war; er war etwa 10 cm hoch und hatte im Inneren vier verstellbare Scheiben.

§ 4. Die auf die Temperatur bezügliche Correction und Bestimmung der Wasserreibung.

Da es nicht möglich war, in allen Fällen bei genau derselben Temperatur zu beobachten, weil sich die Zimmertemperatur nicht immer auf constanter Höhe erhalten liess, so mussten die Decremente, welche bei einer etwas höheren

oder niedrigeren Temperatur gefunden waren, auf die beabsichtigte Temperatur reducirt werden. Für diesen Zweck brauchte ich eine Correctionstabelle, welche für jedes Zehntel eines Temperaturgrades die anzubringende Correction angab. Da nun bei den Reibungen der später zu erwähnenden Salzlösungen die Wasserreibung bei weitem den grössten Einfluss hat, so genügte es, für die Wasserreibung eine genaue Correctionstabelle aufzustellen, die dann auch für die Salzlösungen verwendet werden konnte. Diese Verwendung bedingt keinen merklichen Fehler, weil nach den Untersuchungen von Sprung über das Verhalten der Reibung von Salzlösungen zur Temperatur die Vergrößerung oder Verminderung der Reibung des reinen Wassers für 1° oder 2° Unterschied nur sehr wenig verschieden ist von der Aenderung der Reibung einer Salzlösung. Ueber 2° betrug aber bei meinen Beobachtungen niemals die Abweichung von der Versuchstemperatur, für welche ich 20,0° C. wählte. Ich berechnete also nach mehrfachen Versuchen mit destillirtem Wasser zwischen 18° und 22° eine Correctionstabelle, welche ich dann auch für die Salzlösungen benutzte.

Die Schwingungszeit für Wasser bei 20° C. betrug 28,570 Sec., das logarithmische Decrement in Brigg'schen Logarithmen war:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 0,068\,812 - 0,000\,968 = 0,067\,844.$$

§ 5. Reibungsversuche mit Salzlösungen.

Zu den Versuchen mit Salzlösungen benutzte ich möglichst reine Salze aus der chemischen Fabrik von Trommsdorf in Erfurt, zum Theil wasserfrei, zum Theil mit Krystallwassergehalt, und zwar: NaCl , KCl , $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Von diesen Salzen untersuchte ich ganze, halbe, viertel, achtel und von einigen auch sechzehntel Normallösungen. Ich stellte die Normallösungen in der Weise dar, dass ich die Moleculargewichte der Salze in Grammen auf 1000 g Lösung nahm. Diejenigen Salze, welche luftbeständig sind, wurden mehrere Stunden unter der Luftpumpe getrocknet

und dann in berechneter Menge abgewogen. Von den anderen Salzen löste ich zunächst eine solche Quantität, dass das specifische Gewicht der Lösung jedenfalls grösser war, als das specifische Gewicht der $\frac{1}{2}$ Normallösung betragen sollte. Mit Hülfe der Gerlach'schen Tabellen der specifischen Gewichte bestimmte ich den Procentgehalt dieser Lösung und berechnete darnach, wieviel Wasser noch zugesetzt werden musste, um die vorläufige Lösung zur $\frac{1}{2}$ Normallösung zu verdünnen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der so gewonnenen Normallösung bot dann immer eine Controle für die Richtigkeit des Verfahrens. Ich fand die specifischen Gewichte mit Hülfe einer in die Lösung eintauchenden Glas- kugel durch Bestimmung des Gewichtsverlustes.

Vor der Bestimmung des logarithmischen Decrementes, sowie nach derselben maass ich die Temperatur der jedesmaligen Lösung durch längeres Eintauchen eines für diesen Zweck angefertigten Thermometers in den gefüllten Cylinder.

Nachdem ich die innere Reibung einfacher Salzlösungen untersucht hatte, stellte ich zunächst aus je zweien derselben Mischungen her, dann mischte ich drei und zuletzt vier Lösungen miteinander. Die specifischen Gewichte der Mischungen waren nicht immer genau gleich dem Mittel aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile, da auch beim Vermischen wässriger Salzlösungen miteinander nach Kremers¹⁾ eine Contraction eintritt. Jedoch sind die von mir gefundenen Abweichungen stets sehr geringfügig gewesen.

§ 6. Berechnung der Reibungscoëfficienten.

Um aus den beobachteten logarithmischen Decrementen der Schwingungsamplituden den Reibungscoëfficienten zu berechnen, dient die Endformel einer Theorie, welche mein hochverehrter Lehrer, Hr. Prof. Dr. O. E. Meyer, entwickelt hat.²⁾ Diese Formel lautet:

$$\eta = \frac{1}{\varrho T} \left[\frac{2 M \lambda}{R^4 \sqrt{\frac{1}{2} (\pi - 1)^{1/2} + K \delta R^3}} \right]^2.$$

1) Kremers, Pogg. Ann. 98. p. 115. 1856.

2) O. Meyer, Wied. Ann. 43. p. 14. 1891.

Darin bedeutet:

M das Trägheitsmoment des Apparates,

R den Halbmesser des Hohlcyinders,

δ die Höhe desselben,

λ das in natürlichen Logarithmen ausgedrückte logarithmische Decrement der Schwingungsamplituden,

T die Schwingungszeit des gefüllten Apparates,

ρ das specifische Gewicht der betreffenden Lösung,

K eine Grösse, die gegeben ist durch die Gleichungen:

$$K = \sum \left(\frac{4}{2n-1} \right)^2 \frac{(\pi^2 - 3\lambda h^2 T)w - \pi(2\lambda + h^2 T)v}{(v^2 + w^2)^3},$$

$$v^2 - w^2 = h^2 T - \lambda, \quad 2vw = \pi, \quad h = (2n-1) \frac{\pi}{\delta} \sqrt{\frac{\eta}{\rho}}.$$

n bezeichnet eine ganze Zahl und Σ eine Summe nach den Werthen $n = 1, 2, 3$ u. s. f.

Es ist also K eine unendliche Reihe, deren Glieder ziemlich stark abnehmen, sodass es nur nöthig wird, etwa sechs derselben zu berechnen. Für Wasser beobachtete ich $\lambda = 0,15622$ und fand daraus:

$$K = 4,2399 - 0,3292 - 0,0475 - 0,0097 - 0,0024 - 0,0,8 - \dots = 3,8503.$$

Für den grössten Werth des logarithmischen Decrementes in natürlichen Logarithmen $\lambda = 0,19255$, welcher der $\frac{1}{2}$ Normallösung von BaCl_2 zukommt, wird:

$$K = 4,14070 - 0,34046 - 0,04965 - 0,00976 - 0,00251 - 0,0,86 - \dots = 3,7375.$$

Durch mehrfache Versuche überzeugte ich mich, dass der Werth der Reihe für K fast ausschliesslich mit der kleinen Grösse λ , deren höhere Potenzen in der Theorie vernachlässigt worden sind, sich ändert, wobei v und w für verschiedene λ beinahe gleiche Werthe annehmen. Um nun zu sehen, ob ich die zu den anderen Lösungen gehörigen K gleich einer linearen Function der jedesmaligen Werthe von λ setzen könnte, bestimmte ich für das λ von $\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$, welches zwischen den Werthen von λ für Wasser und für $\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$ ungefähr in der Mitte liegt und somit von beiden so weit als möglich entfernt ist, das zugehörige K . Ich fand:

$$K = 4,19346 - 0,33291 - 0,04958 - 0,00974 - 0,00251 - 0,0,86 - \dots = 3,7978.$$

Da der Unterschied von λ für $\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$ und von λ für Wasser 0,03633 und der Unterschied der zugehörigen K

gleich $-0,1128$ ist, sodass durchschnittlich einem Unterschiede von $0,0,1$ in den Grössen λ ein Unterschied von $-0,0,3105$ in den Grössen K entspricht, so musste demnach für $\lambda = 0,17344$ von $\frac{1}{4}\text{BaCl}_2$ $K = 3,7968$ sein. Dieser Werth unterscheidet sich aber von dem vorhin berechneten um eine 1 in der dritten Decimalstelle, d. h. die Abweichung beträgt nur $\frac{1}{39}$ Proc. Die Abweichungen aller anderen Werthe von K , welche auf dieselbe Weise interpolirt werden, werden also noch viel geringer sein, sodass es gerechtfertigt ist, die Werthe von K für alle übrigen Lösungen auf dem Wege der Interpolation zu berechnen.

In den folgenden Tabellen gebe ich nun die Resultate meiner Beobachtungen; es bezeichnet darin:

C die Concentration in Bezug auf Normallösungen,

P den Procentgehalt,

ρ das spezifische Gewicht (bezogen auf die Dichtigkeit des Wassers bei der Beobachtungstemperatur als Einheit),

η den Reibungscoefficienten.

Als Temperatur gilt für alle η $20,0^\circ \text{C}$.

Salz	C	P	ρ	η	Salz	C	P	ρ	η
Wasser.					Chlorstrontium.				
—	—	—	1,000	0,010 141	SrCl ₂	$\frac{1}{4}$	15,804	1,1531	0,013 300
Chlornatrium.					"	$\frac{1}{2}$	7,902	1,0725	0,011 628
NaCl	$\frac{1}{4}$	5,850	1,042	0,011 225	"	$\frac{1}{2}$	3,951	1,035	0,010 831
"	$\frac{1}{2}$	2,925	1,020	0,010 620	"	$\frac{3}{4}$	1,976	1,017	0,010 481
"	$\frac{3}{4}$	1,463	1,009	0,010 885	Chlorcalcium.				
"	$\frac{1}{8}$	0,731	1,004	0,010 261	CaCl ₂	$\frac{1}{4}$	11,063	1,0968	0,013 320
"	$\frac{1}{16}$	0,366	1,002	0,010 201	"	$\frac{1}{2}$	5,533	1,047	0,011 660
Chlorkalium.					"	$\frac{3}{4}$	2,766	1,023	0,010 843
KCl	$\frac{1}{4}$	7,459	1,047	0,010 095	"	$\frac{1}{8}$	1,383	1,011	0,010 500
"	$\frac{1}{2}$	3,730	1,023	0,010 116	Chlormagnesium.				
"	$\frac{3}{4}$	1,865	1,012	0,010 135	MgCl ₂	$\frac{1}{4}$	9,468	1,0812	0,013 503
"	$\frac{1}{8}$	0,932	1,006	0,010 138	"	$\frac{1}{2}$	4,734	1,0394	0,011 785
"	$\frac{1}{16}$	0,466	1,003	0,010 140	"	$\frac{3}{4}$	2,367	1,019	0,010 925
Chlorbaryum.					"	$\frac{1}{8}$	1,184	1,009	0,010 580
BaCl ₂	$\frac{1}{4}$	20,764	1,2159	0,013 156	Natriumnitrat.				
"	$\frac{1}{2}$	10,382	1,099	0,011 530	NaNO ₃	$\frac{1}{4}$	8,489	1,0574	0,011 200
"	$\frac{3}{4}$	5,191	1,048	0,010 800	"	$\frac{1}{2}$	4,245	1,026	0,010 583
"	$\frac{1}{8}$	2,596	1,024	0,010 467	"	$\frac{3}{4}$	2,122	1,012	0,010 384
"	$\frac{1}{16}$	1,298	1,012	0,010 310	"	$\frac{1}{8}$	1,061	1,005	0,010 226

Salz	C	P	q	η
Kaliumnitrat.				
KNO ₃	$\frac{1}{2}$	10,092	1,065	0,010 056
"	$\frac{1}{3}$	5,046	1,032	0,010 104
"	$\frac{1}{4}$	2,523	1,016	0,010 127
"	$\frac{1}{5}$	1,262	1,008	0,010 130
Baryumnitrat.				
Ba(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	6,517	1,055	0,010 661
"	$\frac{1}{3}$	3,258	1,027	0,010 388
Strontiumnitrat.				
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	21,108	1,193	0,012 876
"	$\frac{1}{3}$	10,554	1,090	0,011 389
"	$\frac{1}{4}$	5,277	1,048	0,010 740
"	$\frac{1}{5}$	2,638	1,021	0,010 400

Salz	C	P	q	η
Calciumnitrat.				
Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	16,869	1,141	0,013 062
"	$\frac{1}{3}$	8,185	1,070	0,011 536
"	$\frac{1}{4}$	4,092	1,034	0,010 786
"	$\frac{1}{5}$	2,046	1,015	0,010 402
Magnesiumnitrat.				
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	14,772	1,113	0,013 896
"	$\frac{1}{3}$	7,386	1,054	0,011 910
"	$\frac{1}{4}$	3,693	1,026	0,011 016
"	$\frac{1}{5}$	1,846	1,013	0,010 588

Mischungen von Salzlösungen.

a) Mischungen aus zwei Lösungen.

Salz	C	P	q	η
Chlornatrium und Chlorbaryum.				
NaCl	$\frac{1}{2}$	2,925	1,1290	0,012 104
BaCl ₂	$\frac{1}{2}$	10,382	1,0590	0,011 042
NaCl	$\frac{1}{3}$	1,463	1,0590	0,011 042
BaCl ₂	$\frac{1}{3}$	5,191	1,0280	0,010 526
NaCl	$\frac{1}{4}$	0,731	1,0280	0,010 526
BaCl ₂	$\frac{1}{4}$	2,596		

Chlornatrium und Chlorstrontium.

NaCl	$\frac{1}{2}$	2,925	1,0950	0,012 208
SrCl ₂	$\frac{1}{2}$	7,902	1,0450	0,011 123
NaCl	$\frac{1}{3}$	1,463	1,0220	0,010 578
SrCl ₂	$\frac{1}{3}$	3,951		
NaCl	$\frac{1}{4}$	0,731		
SrCl ₂	$\frac{1}{4}$	1,976		

Chlornatrium und Chlorkalium.

NaCl	$\frac{1}{2}$	2,925	1,0694	0,012 331
CaCl ₂	$\frac{1}{2}$	5,533	1,0345	0,011 208
NaCl	$\frac{1}{3}$	1,463	1,0171	0,010 710
CaCl ₂	$\frac{1}{3}$	2,766		
NaCl	$\frac{1}{4}$	0,731		
CaCl ₂	$\frac{1}{4}$	1,883		

Natriumnitrat und Strontiumnitrat.

NaNO ₃	$\frac{1}{2}$	4,245	1,1218	0,011 732
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	10,554	1,0584	0,010 914
NaNO ₃	$\frac{1}{3}$	2,122	1,0293	0,010 503
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{3}$	5,277		
NaNO ₃	$\frac{1}{4}$	1,061		
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{4}$	2,638		

Salz	C	P	q	η
Natriumnitrat und Calciumnitrat.				
NaNO ₃	$\frac{1}{2}$	4,245	1,0976	0,011 881
Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	8,185	1,0460	0,010 971
NaNO ₃	$\frac{1}{3}$	2,122	1,0230	0,010 550
Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{3}$	4,092		
NaNO ₃	$\frac{1}{4}$	1,061		
Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{4}$	2,046		

Kaliumnitrat und Magnesiumnitrat.

KNO ₃	$\frac{1}{2}$	5,046	1,0885	0,011 403
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	7,386	1,0430	0,010 706
KNO ₃	$\frac{1}{3}$	2,523	1,0210	0,010 408
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{3}$	3,693		
KNO ₃	$\frac{1}{4}$	1,262		
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{4}$	1,846		

Chlornatrium und Magnesiumnitrat.

NaCl	$\frac{1}{2}$	2,925	1,0476	0,011 327
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	3,693	1,0232	0,010 719
NaCl	$\frac{1}{3}$	1,463		
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{3}$	1,846		

Natriumnitrat und Chlormagnesium.

NaNO ₃	$\frac{1}{2}$	4,245	1,0489	0,011 354
MgCl ₂	$\frac{1}{2}$	2,367	1,0245	0,010 724
NaNO ₃	$\frac{1}{3}$	2,122		
MgCl ₂	$\frac{1}{3}$	1,184		

Salz	C	P	φ	η	Salz	C	P	φ	η
Kaliumnitrat und Chlorstrontium.					Chlorkalium und Strontiumnitrat.				
KNO ₃	$\frac{1}{2}$	5,046	1,0686	0,010 785	KCl	$\frac{1}{2}$	3,780	1,0682	0,010 700
SrCl ₂	$\frac{1}{2}$	3,951			Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	5,277		
KNO ₃	$\frac{1}{2}$	2,523	1,0332	0,010 331	KCl	$\frac{1}{2}$	1,865	1,0327	0,010 316
SrCl ₂	$\frac{1}{2}$	1,976			Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	2,638		

b) Mischungen aus drei Lösungen.

Chlormagnesium, Strontiumnitrat, Baryumnitrat.					Calciumnitrat, Chlornatrium, Magnesiumnitrat.				
MgCl ₂	$\frac{1}{2}$	3,156	1,0757	0,011 760	Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	2,728	1,0750	0,011 855
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	3,518			NaCl	$\frac{1}{2}$	1,950		
Ba(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	2,172	1,0365	0,010 865	Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	4,924	1,0359	0,010 790
MgCl ₂	$\frac{1}{2}$	1,578			Ca(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	1,864		
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	1,759			NaCl	$\frac{1}{2}$	0,975		
Ba(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	1,086			Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	2,462		

c) Mischungen aus vier Lösungen.

Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat, Strontiumnitrat, Chlorkalium.					Chlornatrium, Chlorstrontium, Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat.				
KNO ₃	$\frac{1}{2}$	2,523	1,0782	0,011 175	NaCl	$\frac{1}{2}$	0,781	1,0457	0,010 745
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	3,693			SrCl ₂	$\frac{1}{2}$	1,976		
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	2,638			KNO ₃	$\frac{1}{2}$	2,523		
KCl	$\frac{1}{2}$	1,865			Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	0,923		
KNO ₃	$\frac{1}{2}$	1,261	1,0380	0,010 506	Natriumnitrat, Chlormagnesium, Chlorstrontium, Chlorkalium.				
Mg(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	1,846			NaNO ₃	$\frac{1}{2}$	2,122	1,0565	0,011 527
Sr(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$	1,819			MgCl ₂	$\frac{1}{2}$	1,184		
KCl	$\frac{1}{2}$	0,932			SrCl ₂	$\frac{1}{2}$	0,988		
			CaCl ₂	$\frac{1}{2}$	2,766				

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, dass die Reibung der Chloride stets grösser ist als die der entsprechenden Nitrats. Nur die Magnesiumsalze machen bei meinen Versuchen eine Ausnahme. Ferner ist die Reihenfolge der zweiwerthigen Metalle hinsichtlich ihrer Reibungsgrösse: Ba, Sr, Ca, Mg, also umgekehrt wie die Reihenfolge ihrer Moleculargewichte.

Nachdem ich meine Resultate mitgetheilt habe, sei es mir gestattet, eine Vergleichung derselben mit den Beobachtungen anderer zu geben, um zu zeigen, dass auch vermittelst der von mir angewandten Methode sich genaue Werthe für die Reibungscoëfficienten ergeben.

Reibungscoefficienten von Wasser.

Temperatur	Beobachter	η
21,6°	O. E. Meyer	0,010 200
20,1	Stefan	0,010 241
20,0	Poiseuille	0,010 080
20,0	Sprung	0,010 210
20,0	Brückner	0,010 086
20,0	Mützel	0,010 141

Reibungscoefficienten von Salzlösungen bei 20° C.

(Unter der Rubrik Beobachter bezeichnet B. = Brückner, S. = Sprung, M. = Mützel.)

Proc.	Beobacht.	η	Proc.	Beobacht.	η
Chlornatrium.			Chorkalium.		
2,708	B.	0,010 482	1,865	M.	0,010 134
2,925	M.	0,010 620	3,462	B.	0,009 990
5,480	B.	0,010 962	3,730	M.	0,010 116
5,850	M.	0,011 225	6,996	B.	0,009 952
8,094	B.	0,011 513	7,459	M.	0,010 085
Natriumnitrat.			10,319	B.	0,009 923
4,245	M.	0,010 583	Kaliumnitrat.		
7,25	S.	0,010 745	5,046	M.	0,010 104
8,489	M.	0,011 200	6,316	S.	0,010 072
12,35	S.	0,011 468	10,092	M.	0,010 056
Chlorbaryum.			12,19	S.	0,009 918
2,596	M.	0,010 467	Chlorstrontium.		
4,88	B.	0,010 645	7,18	S.	0,011 530
5,191	M.	0,010 800	7,902	M.	0,011 628
7,605	S.	0,011 142	12,53	S.	0,012 947
9,40	B.	0,011 285	15,804	M.	0,013 300
10,382	M.	0,011 530			
13,586	B.	0,011 967			
15,402	S.	0,012 396			
17,48	B.	0,012 722			
20,764	M.	0,013 156			
21,18	B.	0,013 615			

Die von Wagner¹⁾ beobachteten Werthe konnte ich leider nicht zur Vergleichung verwerthen, weil sie auf eine andere Einheit bezogen sind und für eine andere Temperatur gelten.

§ 7. Zusammenhang zwischen dem Reibungscoefficienten einer Lösung und der Concentration.

Es gewährt unstreitig ein Interesse, den Zusammenhang kennen zu lernen, welcher zwischen dem Procentgehalt einer Lösung und deren Reibungscoefficienten besteht, zumal man durch die Kenntniss dieses Zusammenhanges befähigt wäre, die Reibungsconstanten einer jeden beliebigen Lösung im

1) J. Wagner, Ostwald's Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 31. 1890.

voraus zu berechnen. Bisher sind zwei Versuche gemacht worden, diese Frage zu lösen, indem zuerst O. E. Meyer¹⁾ den Reibungscoëfficienten durch eine gebrochene Function zweiten Grades, dann Arrhenius²⁾ durch eine Exponentialfunction darstellten.

Ich habe mich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt und Formeln aufgestellt, bei deren Ableitung ich mich von folgender Ueberlegung leiten liess.

Die Reibung einer Lösung setzt sich zusammen aus der Reibung der Molecüle des darin vorhandenen Lösungsmittels gegen einander, der Reibung von Molecülen des Lösungsmittels gegen Molecüle des gelösten Körpers und der Reibung der Molecüle des gelösten Körpers gegen einander. Liegt also eine Salzlösung vor, und ist das Lösungsmittel Wasser, so wird, wenn ich durch η den Reibungscoëfficienten der Lösung, durch η_w den des Wassers, η_{ws} den des Wassers gegen Salz und η_s den des Salzes bezeichne:

$$\eta = a\eta_w + b\eta_{ws} + c\eta_s.$$

Darin bedeuten a , b und c Factoren, die für jede einzelne Lösung besonders zu bestimmen sind.

Bei der Bestimmung des Factors a muss die Reibung von Salz molecülen gegen Wasser und gegeneinander vollständig ausser acht gelassen werden; es kommt nur darauf an, in welcher Weise bei abnehmender Anzahl der Wassermolecüle ihre gegenseitige Reibung sich ändert. Sind in 1 ccm bei einer Lösung n , bei einer stärkeren Lösung n' Wassermolecüle vorhanden, so wird der Reibungscoëfficient zunächst im Verhältniss von $n':n$ vermindert werden, d. h. es wird η_w jetzt zu $(n'/n)\eta_w$. Es ist aber nicht nur die Anzahl der Molecüle, sondern auch die Stärke der Reibung kleiner geworden, da sich jetzt bei der Vorüberbewegung einer Schicht an einer benachbarten jedes Molecül nicht mehr so oft an anderen reibt, als vorher. Wenn sich nun auch die Häufigkeit des Zusammentreffens der Molecüle wegen der Unbestimmtheit ihrer genauen Anzahl nicht feststellen lässt, so ist doch das Verhältniss der Häufigkeiten zu

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 118. p. 405. 1861 u. Wied. Ann. 82. p. 655. 1887.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 287. 1887.

ermitteln, da es gleich dem Verhältniss der mittleren Wahrscheinlichkeiten ist, dass ein Molecül der einen Schicht mit solchen der benachbarten zusammentrifft. Dieses Verhältniss ist aber gleich n'/n . Mithin wird dadurch η_w zu $(n'/n)^2 \eta_w$. Die Gesamtzahlen der Molecüle verhalten sich aber zu einander wie ihre Gewichte. Bezeichnet p den Procentgehalt, so sind in 1000 g Lösung $10p$ g Salz und $(1000 - 10p)$ g Wasser enthalten; in einem Volumen von 1000 ccm dagegen sind 1000ρ g Lösung, also $10p\rho$ g Salz und $(1000 - 10p)\rho$ g Wasser vorhanden, wobei ρ das specifische Gewicht der betreffenden Lösung ist. Von reinem Wasser sind jedoch in 1000 ccm 1000 g enthalten, sodass das Verhältniss der Gewichte der Wassermengen in einer Lösung und bei Versuchen mit unvermischem Wasser $(1000 - 10p)\rho/1000$ oder $(100 - p)\rho/100$ ist. Dieser Werth ist an Stelle von n'/n zu setzen.

Entsprechend der Bedeutung von η_w und η_s als der Reibungsgrössen einer Anzahl von Wasser- oder Salz-molecülen an der gleichen Anzahl von Wasser- oder Salz-molecülen wäre es wünschenswerth, auch η_{ws} als die Reibungsgrösse einer Anzahl von Salz-molecülen an einer gleichen Anzahl von Wassermolecülen zu bestimmen. Jedoch kommt bei dieser Fassung in dem zugehörigen Factor b das specifische Gewicht einer solchen Lösung vor, in welcher ebenso viel Molecüle Wasser als Salz enthalten sind. Da nun die Löslichkeit der Salze meist nicht so weit reicht, um thatsächlich eine derartige Lösung darzustellen, so lässt sich auch nicht das zugehörige ρ genau bestimmen. Daher definire ich am zweckmässigsten η_{ws} als die Reibungsgrösse der Salz-molecüle in der $\frac{1}{2}$ Normallösung des betreffenden Salzes. Der Factor b bestimmt sich hiernach folgendermaassen: Sind wieder in 1 ccm bei der $\frac{1}{2}$ Normallösung n und bei einer anderen Lösung n' Salz-molecüle vorhanden, so ändert sich η_{ws} zunächst um den Factor n'/n . Während jedoch die Anzahl der Salz-molecüle fällt, vermehrt sich die Anzahl der Wassermolecüle, sodass eine geringere Anzahl von Salz-molecülen öfter Gelegenheit hat sich an Wassermolecülen zu reiben als vorher. Die Anzahl der Wassermolecüle in 1 ccm bei der $\frac{1}{2}$ Normallösung sei n_1 , bei einer anderen Lösung n_1' ,

so ist das Verhältniss der Häufigkeit des Zusammentreffens oder der Stärke der Reibung jeder einzelnen oder ebenso aller Salzmoecüle an den Wassermoecülen der $\frac{1}{2}$ Normallösung und an denen einer anderen Lösung wie vorhin gleich n_1'/n_1 . Durch den Einfluss dieser beiden Factoren wird also jetzt die Reibungsgrösse des Salzes an Wasser zu $n'/n \cdot n_1'/n_1 \cdot \eta_{ws}$. Die Anzahlen verhalten sich aber wieder wie die Gewichte. Im Fall der $\frac{1}{2}$ Normallösung sind in 1000 ccm $1000 \rho_1$ g Lösung, also $10p_1 \rho_1$ g Salz und $(1000 - 10p_1) \rho_1$ g Wasser, wo ρ_1 das specifische Gewicht und p_1 der Procentgehalt der $\frac{1}{2}$ Normallösung ist. Bei einer beliebigen anderen Lösung sind $10p \rho$ g Salz und $(1000 - 10p) \rho$ g Wasser in 1000 ccm vorhanden. Es ist also n proportional mit $10p_1 \rho_1$ und n' mit $10p \rho$ zu setzen, ebenso n_1 proportional mit $(1000 - 10p_1) \rho_1$ und n_1' mit $(1000 - 10p) \rho$. Daraus ergibt sich endlich als Reibungsgrösse für die Reibung der Salzmoecüle an den Wassermoecülen:

$$\left[\frac{10p\rho}{10p_1\rho_1} \cdot \frac{(1000 - 10p)\rho}{(1000 - 10p_1)\rho_1} \right] \eta_{ws} \text{ oder } \left(\frac{p}{p_1} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^2 \frac{100 - p}{100 - p_1} \right) \eta_{ws}.$$

In gleicher Weise wie der Factor a wird auch c bestimmt. Da es sich statt um Wassermoecüle hier um Salzmoecüle handelt, so ist statt $(n'/n)^2 \eta_w$ zu schreiben $(n'/n)^2 \eta_s$ und für n'/n das Verhältniss der Gewichte der Salzmen gen zu setzen, welche vorhanden sind, wenn 1000 ccm einmal nur mit Salzmoecülen, das andere mal mit einer beliebigen Lösung gefüllt sind. Im ersteren Falle beträgt das Gewicht des Salzes $1000 s$ g, wobei unter s das specifische Gewicht des Salzes zu verstehen ist, im anderen Falle $10p \rho$ g. Es wird also dadurch die Reibungsgrösse der Salzmoecüle aneinander zu $(p \rho / 100 s)^2 \eta_s$.

Durch Einsetzung der gefundenen Werthe für a , b und c erhalte ich für den Reibungscoefficienten η die Gleichung:

$$(I_s) \quad \eta = \left(\frac{100 - p}{100} \rho \right)^2 \eta_w + \left(\frac{p}{p_1} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^2 \frac{100 - p}{100 - p_1} \right) \eta_{ws} + \left(\frac{p \rho}{100 s} \right)^2 \eta_s.$$

Die in den Klammern befindlichen Grössen lassen sich sämtlich bestimmen, η und η_w sind durch die Berechnung der Beobachtungen bekannt, sodass sich aus zwei solchen Gleichungen für zwei verschiedene Lösungen desselben Salzes

η_{ws} und η_s finden lassen, die dann weiterhin zur Bestimmung des η einer beliebigen Lösung dienen können.

Durch Zusammenfassung der beiden letzten Glieder zu einem einzigen, welches die Reibung des Salzes an Wasser und an Salz ausdrückt, erhalte ich eine bedeutend kürzere und für die Anwendung bequemere Formel, da der empirisch bestimmte Factor dieses Gliedes sehr einfach ausfällt. Es wird nämlich:

$$(I_b) \quad \eta = \left(\frac{100-p}{100} \varrho \right)^2 \eta_w + \frac{p \varrho}{p_1 \varrho_1} \eta_{ws,s},$$

$\eta_{ws,s}$ bedeutet hierin die Reibung, welche die Salzmoecüle in der $\frac{1}{2}$ Normallösung des betreffenden Salzes auf sich selbst und auf die Wassermolecüle ausüben, und kann in sehr einfacher Weise aus den η_{ws} und η_s der ausführlichen Formel zusammengesetzt werden.

Da sich sowohl η_{ws} als auch $\eta_{ws,s}$ auf $\frac{1}{2}$ Normallösungen beziehen, so kommt es darauf an, was man unter einer solchen Lösung versteht. Ich habe überall die $\frac{1}{2}$ Normallösung so gefasst, dass das Moleculargewicht des Salzes in Grammen in 1000 g der Lösung enthalten ist. Versteht man darunter jedoch die Lösung derselben Salzmenge in 1000 ccm, so ist natürlich ein anderes p_1 , ϱ_1 , η_{ws} und $\eta_{ws,s}$ zu setzen, als es in meinen Berechnungen geschehen ist. — Die grössere Formel (I_a) habe ich auf meine NaCl, NaNO₃, KCl und KNO₃ haltigen Lösungen angewandt, die Formel (I_b) auf eben dieselben und die übrigen einfachen Lösungen. Nach der Formel:

$$\eta = \left(\frac{100-p}{100} \varrho \right)^2 \eta_w + \left(\frac{p}{p_1} \left(\frac{\varrho}{\varrho_1} \right)^2 \frac{100-p}{100-p_1} \right) \eta_{ws} + \left(\frac{p \varrho}{100 s} \right)^2 \eta_s$$

sind zunächst aus den verschiedenen Beobachtungen die Werthe für η_{ws} und η_s zu berechnen; ich habe folgende für die NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃ enthaltenden Lösungen gefunden:

für NaCl	$\eta_{ws} = 0,001\ 282,$	$\eta_s = 0,239\ 00$
„ NaNO ₃	„ = 0,001 523,	„ = 0,119 08
„ KCl	„ = 0,000 548 3,	„ = 0,014 43
„ KNO ₃	„ = 0,000 724 9,	„ = 0,010 562

Setze ich diese Zahlen in die Formel ein, so erhalte ich folgende unter „berechnet“ zusammengestellte Werthe für die Reibungscoefficienten:

C	η ber.	η beob.	Δ	C	η ber.	η beob.	Δ
Chlornatrium.				Chlorkalium.			
$\frac{1}{4}$	0,011 225	0,011 225	± 0	$\frac{1}{4}$	0,010 091	0,010 095	-4
$\frac{1}{2}$	0,010 620	0,010 620	± 0	$\frac{1}{2}$	0,010 114	0,010 116	-2
$\frac{3}{4}$	0,010 349	0,010 385	-36	$\frac{3}{4}$	0,010 189	0,010 135	+4
$\frac{1}{8}$	0,010 233	0,010 261	-28	$\frac{1}{8}$	0,010 140	0,010 138	+2
$\frac{1}{16}$	0,010 186	0,010 201	-15	$\frac{1}{16}$	0,010 140	0,010 140	± 0
Natriumnitrat.				Kaliumnitrat.			
$\frac{1}{4}$	0,011 210	0,011 200	+10	$\frac{1}{4}$	0,010 051	0,010 056	-5
$\frac{1}{2}$	0,010 588	0,010 588	± 0	$\frac{1}{2}$	0,010 104	0,010 104	± 0
$\frac{3}{4}$	0,010 384	0,010 334	± 0	$\frac{3}{4}$	0,010 126	0,010 127	-1
$\frac{1}{8}$	0,010 216	0,010 226	-10	$\frac{1}{8}$	0,010 134	0,010 130	+4

Wenn man die abgekürzte Formel (I_b) auf die Beobachtungen anwenden will und die betreffenden η_{ws} und η_s bereits nach (I_a) berechnet hat, so braucht man das $\eta_{ws,s}$ der Formel (I_b) nicht erst besonders zu bestimmen, sondern kann es durch eine einfache Addition aus den η_{ws} und η_s zusammensetzen. Es ist nämlich $\eta_{ws,s}$ als die Reibungsgrösse zwischen Wasser an Salz und Salz an Salz in der $\frac{1}{4}$ Normallösung gleich η_{ws} und dem der $\frac{1}{4}$ Normallösung zukommenden Theile von η_s .

Ich erhalte also

für NaCl	$\eta_{ws,s} = 1,0000$	$\eta_{ws} + 0,000\ 767\ 7$	$\eta_s = 0,001\ 465$
" NaNO ₃	" = 1,0000	" + 0,001\ 600\ 0	" = 0,001\ 714
" KCl	" = 1,0000	" + 0,001\ 560\ 4	" = 0,000\ 570\ 8
" KNO ₃	" = 1,0000	" + 0,002\ 640\ 0	" = 0,000\ 752\ 8

Durch Einsetzen der Werthe in die Formel:

$$\eta = \left(\frac{100 - p}{100} \varrho \right)^2 \eta_w + \frac{p}{p_1} \frac{\varrho}{\varrho_1} \eta_{ws,s}$$

ergeben sich folgende η :

C	η ber.	η beob.	Δ	C	η ber.	η beob.	Δ
Chlornatrium.				Chlorkalium.			
$\frac{1}{4}$	0,011 225	0,011 225	± 0	$\frac{1}{4}$	0,010 091	0,010 095	-4
$\frac{1}{2}$	0,010 660	0,010 620	+40	$\frac{1}{2}$	0,010 115	0,010 116	-1
$\frac{3}{4}$	0,010 378	0,010 385	-7	$\frac{3}{4}$	0,010 140	0,010 135	+5
$\frac{1}{8}$	0,010 249	0,010 261	-12	$\frac{1}{8}$	0,010 140	0,010 138	+2
$\frac{1}{16}$	0,010 195	0,010 201	-6	$\frac{1}{16}$	0,010 140	0,010 140	± 0
Natriumnitrat.				Kaliumnitrat.			
$\frac{1}{4}$	0,011 210	0,011 200	+10	$\frac{1}{4}$	0,010 051	0,010 056	-5
$\frac{1}{2}$	0,010 620	0,010 588	+37	$\frac{1}{2}$	0,010 103	0,010 104	-1
$\frac{3}{4}$	0,010 360	0,010 334	+26	$\frac{3}{4}$	0,010 126	0,010 127	-1
$\frac{1}{8}$	0,010 231	0,010 226	+5	$\frac{1}{8}$	0,010 134	0,010 130	+4

Durch Anwendung der abgekürzten Formel auf die übrigen Beobachtungen mit einfachen Lösungen erhalte ich:

C	η ber.	η beob.	Δ	C	η ber.	η beob.	Δ
Chlorbaryum.				Chlorstrontium.			
$\frac{1}{4}$	0,013 158	0,013 156	- 3	$\frac{1}{4}$	0,013 279	0,013 300	-21
$\frac{1}{2}$	0,011 527	0,011 530	- 3	$\frac{1}{2}$	0,011 624	0,011 628	- 4
$\frac{3}{4}$	0,010 818	0,010 800	+18	$\frac{3}{4}$	0,010 857	0,010 831	+26
$\frac{1}{8}$	0,010 493	0,010 467	+16	$\frac{1}{8}$	0,010 488	0,010 481	+ 7
$\frac{7}{8}$	0,010 313	0,010 310	+ 3	Strontiumnitrat.			
Baryumnitrat.				$\frac{1}{4}$	0,012 853	0,012 876	-23
$\frac{1}{2}$	0,010 656	0,010 661	- 5	$\frac{1}{2}$	0,011 408	0,011 389	+19
$\frac{3}{4}$	0,010 396	0,010 388	+ 8	$\frac{3}{4}$	0,010 744	0,010 740	+ 4
Chlorcalcium.				$\frac{1}{8}$	0,010 435	0,010 400	+35
$\frac{1}{4}$	0,013 319	0,013 320	- 1	Chlormagnesium.			
$\frac{1}{2}$	0,011 672	0,011 660	+12	$\frac{1}{4}$	0,013 516	0,013 508	+13
$\frac{3}{4}$	0,010 828	0,010 843	-15	$\frac{1}{2}$	0,011 769	0,011 785	-16
$\frac{1}{8}$	0,010 504	0,010 500	+ 4	$\frac{3}{4}$	0,010 932	0,010 925	+ 7
Calciumnitrat.				$\frac{1}{8}$	0,010 524	0,010 530	- 6
$\frac{1}{4}$	0,013 024	0,013 062	-38	Magnesiumnitrat.			
$\frac{1}{2}$	0,011 565	0,011 536	+29	$\frac{1}{4}$	0,013 905	0,013 896	+ 9
$\frac{3}{4}$	0,010 832	0,010 796	+36	$\frac{1}{2}$	0,011 926	0,011 910	+16
$\frac{1}{8}$	0,010 406	0,010 402	+ 4	$\frac{3}{4}$	0,011 004	0,011 016	-12
				$\frac{1}{8}$	0,010 570	0,010 588	-18

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, erreichen die Abweichungen nirgends den Werth von 0,4 Proc. sodass die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werthen von η eine gute zu nennen ist.

Es war mir sehr erwünscht, meine Formeln auch auf die Beobachtungen von Brückner, die ebenfalls bei 20° ausgeführt sind, prüfen zu können, zumal derselbe auch Lösungen bedeutend stärkerer Concentration untersucht hat. Durch Anwendung der Formel (I_a) erhalte ich aus den Brückner'schen Werthen für η von Chlorbaryum zunächst $\eta_w = 0,003\,062$ und $\eta_s = 0,26009$, mithin durch Einsetzen dieser Zahlen in die Formel:

	η ber.	η beob.	Δ
1.	0,010 643	0,010 645	- 2
2.	0,011 276	0,011 285	- 9
3.	0,011 990	0,011 987	+23
4.	0,012 764	0,012 722	+42
5.	0,013 653	0,013 615	+38
6.	0,014 621	0,014 688	-67 (0,5 Proc.)

Für η_w ist hier nicht der aus meinen Beobachtungen gefundene, sondern der von Brückner angegebene Werth gesetzt, also $\eta_w = 0,010\,086$, ebenso in den folgenden Berechnungen der NaCl-Lösungen.

Aus den Brückner'schen Beobachtungen mit NaCl-Lösungen erhalte ich zunächst mittelst der Formel (I_a) die Gleichungen:

1. $0,010\ 482 = 0,9841\ \eta_w + 0,4590\ \eta_{ws} + 0,000\ 157\ 5\ \eta_s$
2. $0,010\ 962 = 0,9659\ \text{''} + 0,9384\ \text{''} + 0,000\ 670\ 9\ \text{''}$
3. $0,011\ 518 = 0,9476\ \text{''} + 1,398\ \text{''} + 0,001\ 519\ \text{''}$
4. $0,012\ 147 = 0,9274\ \text{''} + 1,874\ \text{''} + 0,002\ 788\ \text{''}$
5. $0,012\ 878 = 0,9082\ \text{''} + 2,306\ \text{''} + 0,004\ 808\ \text{''}$
6. $0,013\ 745 = 0,8878\ \text{''} + 2,743\ \text{''} + 0,006\ 237\ \text{''}$
7. $0,014\ 682 = 0,8676\ \text{''} + 3,166\ \text{''} + 0,008\ 504\ \text{''}$
8. $0,015\ 889 = 0,8466\ \text{''} + 3,582\ \text{''} + 0,011\ 151\ \text{''}$
9. $0,017\ 089 = 0,8264\ \text{''} + 3,978\ \text{''} + 0,014\ 091\ \text{''}$
10. $0,018\ 673 = 0,8052\ \text{''} + 4,366\ \text{''} + 0,017\ 417\ \text{''}$

Berechne ich aus den ersten Gleichungen die Werthe für η_{ws} und η_s , so wird $\eta_{ws} = 0,001\ 111$ und $\eta_s = 0,26386$. Trage ich diese Werthe ein, so erhalte ich für die ersten fünf η (Lösungen bis zu zweifach normaler Concentration) folgende ebenfalls mit den beobachteten η sehr gut übereinstimmende Zahlen:

	η ber.	η beob.	Diff.
1.	0,010 477	0,010 482	— 5
2.	0,010 962	0,010 962	± 0
3.	0,011 513	0,011 513	± 0
4.	0,012 173	0,012 147	+26
5.	0,012 859	0,012 878	— 19

Für die η der Gleichungen 6 bis 10 jedoch ergeben sich Werthe, welche um einen allmählich immer grösser werden den Betrag hinter den beobachteten Werthen zurückbleiben und zwar der Reihe nach um — 96, — 168, — 378, — 615, — 1103. Der Grund dieser Erscheinung liegt in Folgendem:

Die innere Reibung eines flüssigen Körpers setzt sich streng genommen aus zwei Bewegungswiderständen zusammen, von denen der erste die Reibung ist, welche die einzelnen Moleküle durch den gegenseitigen Anstoss wirklich erleiden, und die ich die innere Reibung im engeren Sinne nennen möchte, während der zweite von der Attraction der Moleküle herrührt; denn je mehr jedes Theilchen von den anderen angezogen wird, desto schwerer ist es, eine Schicht an einer anderen vorüber zu bewegen, desto zäher ist sozusagen die ganze Masse. Da nun diese Attraction umgekehrt proportional ist einer sehr hohen Potenz der Entfernung der Moleküle voneinander, wahrscheinlich auch der fünften, wie

es Maxwell für Gase will, so wird bei schwachen Lösungen der von der Anziehung der Salzmoecüle herrührende Bewegungswiderstand verschwindend klein oder Null sein, da sich bei grösserer Verdünnung die Wirkungssphären der Salzmoecüle nicht mehr durchschneiden oder berühren. Wird der Procentgehalt grösser, so rücken die Salzmoecüle immer näher aneinander, ihre gegenseitige Anziehung wächst immer stärker, sodass bei Vernachlässigung dieses Factors die nach der Formel berechneten Werthe immer mehr hinter den beobachteten zurückbleiben müssen; denn in der Formel ist vorläufig nur die Aenderung des von dem Anstoss der Moecüle herrührenden Bewegungswiderstandes beachtet. Was von den Salzmoecülen gesagt ist, gilt natürlich in gleicher Weise auch von den Wassermoecülen. Hier liegen bei schwachen Lösungen die Moecüle sehr nahe aneinander und werden auch bis zu Concentrationen von einem gewissen Grade (vielleicht zweifach normal) nicht sonderlich in ihrer Entfernung geändert, sodass ihre Anziehung in der Salzlösung fast dieselbe Grösse beibehalten wird, wie in reinem Wasser. Wächst jedoch der Procentgehalt weiter, so rücken die Wassermoecüle immer merklicher auseinander, ihre Anziehung wird in immer stärkerem Maasse geringer und das von der Wasserreibung herrührende Glied muss immer kleiner werden. Soll daher eine Formel den Zusammenhang zwischen dem Procentgehalt und der Gesamtreibung genau ausdrücken, so muss auch die Attraction berücksichtigt werden, das Glied mit η_w muss bei steigendem Salzgehalt noch kleiner, das Glied mit η_s dagegen immer noch grösser werden, als es bereits durch die Formel (I.) geschieht. Das η_w enthaltende Glied wird sich wenig ändern, weil ja die Wassermoecüle stets mit den Salzmoecülen in engster Berührung bleiben und für den Fall einer stärkeren Concentration die Anziehung einer grösseren Anzahl von Salzmoecülen und einer desto kleineren Anzahl von Wassermoecülen in Betracht kommt. η_w und η_s zerfallen dann in zwei Theile, von denen der eine nur von dem Anstoss der Moecüle, der zweite nur von der gegenseitigen Attraction abhängt. Beide müssen so beschaffen sein, dass ihre Summe gleich ist dem η_w , welches bei der reinen Was-

serreibung gefunden wird, und gleich dem η_s , welches einer bloß aus Salzmoecülen bestehenden Flüssigkeit zukäme. Letzteres ist natürlich unbekannt; denn das η_s , welches aus schwachen Lösungen durch die Formel gefunden wird, hängt kaum von der Attraction ab und gibt somit nur den Betrag der Reibung im engeren Sinne an. Ich habe zwar eine Formel, welche die Anziehung der Moecüle mit berücksichtigt, aufgestellt, jedoch da sie für den Gebrauch zu umständlich wird, nicht geprüft, und es vorgezogen, meine Formeln (I_a) und (I_b) mit einem entsprechenden Correctionsgliede zu versehen. Die Correction, welche sämmtliche von der Anziehung herrührende Aenderungen umfasst, habe ich zu dem Factor von η_s resp. $\eta_{ws,s}$ gefügt, weil dieser verhältnissmässig den grössten Einfluss auf die Aenderung der Gesamtreibung ausübt. Die auf diese Weise verallgemeinerten Formeln lauten:

$$(II_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= \left(\frac{100-p}{100} \rho \right)^2 \eta_{iw} + \left(\frac{p}{p_1} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^2 \frac{100-p}{100-p_1} \right) \eta_{ws} \\ &\quad + \left[\left(\frac{p\rho}{100s} \right)^2 + 0,0001 \left(\frac{p}{p_1} - 1 \right)^3 \right] \eta_s, \end{aligned} \right.$$

$$(II_b) \quad \eta = \left(\frac{100-p}{100} \rho \right)^3 \eta_{iw} + \frac{p}{p_1} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^5 \eta_{ws,s}.$$

Berechne ich damit die Reibungscoëfficienten der Brückner'schen NaCl-Lösungen, so erhalte ich mit den vorigen Werthen für η_w , η_{ws} und η_s und mit $\eta_{ws,s} = 0,0012817$, das aus allen 10 Beobachtungen bestimmt ist:

	η ber. nach (II _a)	Diff.	η beob.	Diff.	η ber. nach (II _b)
1.	0,010 477	— 5	0,010 482	— 24	0,010 458
2.	0,010 962	± 0	0,010 962	— 30	0,010 932
3.	0,011 514	+ 1	0,011 513	— 26	0,011 487
4.	0,012 189	+ 42	0,012 147	+ 23	0,012 170
5.	0,012 910	+ 32	0,012 878	+ 25	0,012 903
6.	0,013 762	+ 17	0,013 745	+ 26	0,013 771
7.	0,014 744	+ 62 (0,4%)	0,014 682	+ 72 (0,5%)	0,014 754
8.	0,015 847	+ 8	0,015 839	+ 23	0,015 862
9.	0,017 063	— 26	0,017 089	— 1	0,017 088
10.	0,018 418	— 255	0,018 673	— 221	0,018 452

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, erreichen die Abweichungen mit Ausnahme von Nr. 10 höchstens den Werth von 0,5 Proc. Ausserdem zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass sich nach beiden Formeln, die doch ab-

gesehen vom ersten Gliede kaum etwas miteinander gemeinsam haben, die grösste positive Abweichung bei Nr. 7, die grösste negative bei Nr. 10 ergibt. Ich möchte daher zu der Annahme neigen, dass dort Beobachtungsfehler die Veranlassung sind.

Nach der Formel (II_a) habe ich auch noch die η für zwei stark concentrirte NaCl-Lösungen von Sprung berechnet, dazu das von Sprung gefundene $\eta_w = 0,010214$ benutzt, jedoch für η_{ws} und η_s die aus den Brückner'schen Zahlen sich ergebenden Werthen $\eta_{ws} = 0,001111$ und $\eta_s = 0,26386$. Es ist:

1) für $p = 14,31$ Proc. und $\rho = 1,1055$:

$$\eta = 0,009166 + 0,002786 + 0,001509 = 0,013461 \text{ (0,013520) } - 59,$$

2) für $p = 23,22$ Proc. und $\rho = 1,1774$:

$$\eta = 0,008348 + 0,004595 + 0,004957 = 0,017900 \text{ (0,017931) } - 31.$$

Ebenso wie das η_w von Sprung grösser ist als das von Brückner, so würde voraussichtlich auch η_{ws} oder η_s nach jenem grösser ausfallen; in diesem Falle würden die berechneten Werthe für η noch besser mit den beobachteten übereinstimmen.

Während die Formeln (II_a) und (II_b) für alle Lösungen gültig sein sollen, genügen die Formeln (I_a) und (I_b) vollständig zur Berechnung der Reibungscoefficienten, wenn die Concentration nicht stärker als zweifach normal wird.

§ 8. Aufstellung einer Formel für Lösungsgemische.

Wenn man eine Beziehung zwischen dem Reibungscoefficienten einer Mischung aus zwei Salzlösungen und dem Salzgehalt herstellen will, so erhält man ausser dem Gliede mit η_w und den Gliedern mit η_{ws} und η_s für jedes der beiden Salze noch ein fünftes, welches die Reibung des einen Salzes am anderen angibt, sodass eine solche Formel bereits sehr complicirt wird. Wenn ich mit den Indices ' und '' das eine oder das andere Salz bezeichne und mit M' und M'' die Moleculargewichte, so lautet die Formel folgendermaassen:

$$\begin{aligned} \eta = & \left(\frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100} \varrho \right)^2 \eta_w + \left(\frac{1}{2} \frac{p'}{p_1} \left(\frac{\varrho}{\varrho_1} \right)^2 \frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100 - p_1} \right) \eta_{ws} \\ & + \left[\left(\frac{\frac{p' \varrho}{2}}{100 s} \right)^2 + 0,031 \left(\frac{p'}{p_1} - 1 \right)^3 \right] \eta_s + \left(\frac{1}{2} \frac{p''}{p_1} \left(\frac{\varrho}{\varrho_1} \right)^2 \frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100 - p_1} \right) \eta_{ws'} \\ & + \left[\left(\frac{\frac{p'' \varrho}{2}}{100 s''} \right)^2 + 0,031 \left(\frac{p''}{p_1} - 1 \right)^3 \right] \eta_{s''} \\ & + \left[\left(\frac{\frac{p' + p''}{2} \cdot \frac{M' + M''}{2}}{M' s' + M'' s''} \frac{\varrho}{100} \right)^2 + 0,031 \left(\frac{p' + p''}{\frac{1}{2}(p_1 + p_1'')} - 1 \right)^3 \right] \eta_{s's''}. \end{aligned}$$

Ich habe nach dieser Formel drei Beobachtungen von Brückner mit Mischungen von NaCl und BaCl₂ berechnet, dabei die nach Formel (I_a) gefundenen Werthe von η_{ws} und η_s für NaCl und BaCl₂ benutzt und als angenäherten Werth für das unbekannte $\eta_{s's''}$ den arithmetischen Mittelwerth aus den η_s und $\eta_{s''}$ gesetzt. Es ist:

$$\begin{array}{ll} p_1' = 5,85, & \varrho_1' = 1,0420 \\ p_1'' = 20,76, & \varrho_1'' = 1,2159 \\ s' = 2,20, & M' = 58,5, \\ s'' = 3,85, & M'' = 207,6, \\ \eta_{ws'} = 0,001\ 111, & \eta_{s'} = 0,26386, \\ \eta_{ws''} = 0,008\ 062, & \eta_{s''} = 0,26009, \quad \eta_{s's''} = 0,26197, \quad \eta_w = 0,010\ 086. \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{nach meiner Definition der } \dagger \text{ Normal-} \\ \text{lösung.} \end{array} \right\}$$

Es ergibt sich somit für

1) 5,48 Proc. NaCl + 24,64 Proc. BaCl₂, $\varrho = 1,1540$:

$$\eta = 0,009\ 691\ 0 + 0,0,5760 + 0,0,545 + 0,001\ 754\ 0 + 0,0,3547 + 0,0,2155 \\ = 0,012\ 846\ (0,012\ 617) + 29;$$

2) 10,76 Proc. NaCl + 24,64 Proc. BaCl₂, $\varrho = 1,1730$:

$$\eta = 0,009\ 400 + 0,001\ 1323 + 0,0,2327 + 0,001\ 756\ 2 + 0,0,3665 + 0,0,3521 \\ = 0,013\ 240\ (0,013\ 345) - 105;$$

3) 15,57 Proc. NaCl + 24,64 Proc. BaCl₂, $\varrho = 1,1911$:

$$\eta = 0,009\ 135\ 2 + 0,001\ 640\ 0 + 0,0,5817 + 0,001\ 758\ 0 + 0,0,3779 + 0,0,5254 \\ = 0,014\ 018\ (0,014\ 200) - 182.$$

Man ersieht leicht, dass für einen grösseren Werth von $\eta_{s's''}$ das erste η eine noch etwas grössere Differenz, das zweite eine kleinere und das dritte eine noch viel kleinere

zeigen würde, sodass bei einem gewissen Werth von $\eta_{s',s''}$ die Abweichungen kaum 0,5 Proc. betragen würden.

Ich habe auch versucht, die eben genannten Mischungen nach einer abgekürzten Formel zu berechnen, welche alle vom Salzgehalt herrührenden Glieder zu einem einzigen vereinigt. Das $\eta_{ws',s''}$ dieses Gliedes muss sich ebenfalls durch einfache Addition aus den $\eta_{ws'}$ und $\eta_{s'}$, sowie dem $\eta_{s',s''}$ zusammensetzen lassen. Die Formel, der ich übrigens keine allgemeine Gültigkeit zuschreiben will, obgleich sie möglicher Weise eine solche hat, lautet:

$$\eta = \left(\frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100} \varrho \right)^2 \eta_{ws'} + \left(\frac{p' + p''}{p_1' + p_1''} \frac{\varrho}{\varrho_1} \right)^{2/3} \eta_{ws',s''} \cdot 1)$$

$\eta_{ws',s''}$ berechnet sich nach der Gleichung:

$$b' \eta_{ws'} + c' \eta_{s'} + b'' \eta_{ws'} + c'' \eta_{s'} + d \eta_{s',s''} = b \eta_{ws',s''}.$$

Wähle ich zur Bestimmung den ersten der oben genannten drei Fälle, so erhalte ich:

$$\eta_{ws',s''} = 0,002\,318.$$

Setze ich diesen Werth ein, so ergeben sich für die drei Fälle von Mischungen die Gleichungen:

1. $\eta = 0,009\,691 + 0,002\,955 = 0,012\,646 \quad (0,012\,617) + 29$
2. $\eta = 0,009\,400 + 0,003\,975 = 0,013\,375 \quad (0,013\,345) + 30$
3. $\eta = 0,009\,135 + 0,005\,042 = 0,014\,177 \quad (0,014\,200) - 23$

Die Uebereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werthen ist hier sogar noch besser als nach der ausführlichen Formel.

§ 9. Die Reibung einer Mischung verglichen mit der Reibung der Bestandtheile derselben.

Bei den Mischungen von Salzlösungen zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass das arithmetische Mittel aus den Reibungscoefficienten der Einzellösungen grösser ist, als der Reibungscoefficient der Mischung. Brückner hat dies für

1) ϱ_1 bezeichnet das spezifische Gewicht der als † normal aufgefassen Mischung. Ich verstehe darunter eine solche, welche aus † normalen Einzellösungen zusammengesetzt ist. Hier ist $\varrho_1 = 1,1290$.

die Salze NaCl , KCl , BaCl_2 und NH_4Cl nachgewiesen; ich kann es hier für einige andere zeigen. Bei meinen Beobachtungen machen nur die Mischungen von $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ eine Ausnahme. Im allgemeinen werden die Differenzen mit fallendem Salzgehalt kleiner; das Umgekehrte ist der Fall bei denjenigen Mischungen, welche K enthalten, indem hier die Differenzen wachsen. Eine Analogie für diese Erscheinung finden wir bei der Mischung einer Lösung mit Wasser, und der Grund davon liegt darin, dass bei graphischer Darstellung die Curve der Salzlösungen nach unten convex ist. Warum die aufeinander folgenden Reibungscoefficienten aber gerade eine Curve dieser Form und nicht etwa eine gerade Linie bilden, ist nicht erklärt. Wenn die für den Zusammenhang zwischen Salzgehalt und Reibungscoefficient aufgestellten Formeln richtig sind, dann dürfte in ihnen das gesetzmässige Fortschreiten der Reibungscoefficienten ausgedrückt und somit die Erklärung für das Verhalten der Einzellösungen und der Mischungen gegeben sein.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der arithmetischen Mittel der einzelnen η und die beobachteten η der Mischungen.

Salze	C	Arithm. Mittel der η	Beob. η der Mischung	Diff.
$\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	0,012 190	0,012 104	+ 86
" "	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	0,011 075	0,011 042	+ 33
" "	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$	0,010 592	0,010 526	+ 66
$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	0,012 262	0,012 208	+ 54
" "	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	0,011 124	0,011 123	+ 1
" "	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$	0,010 608	0,010 578	+ 30
$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	0,012 272	0,012 331	- 59
" "	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	0,011 140	0,011 208	- 66
" "	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$	0,010 614	0,010 710	- 96
$\text{NaNO}_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	0,012 038	0,011 732	+ 306
" "	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	0,010 986	0,010 914	+ 72
" "	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$	0,010 537	0,010 503	+ 34
$\text{NaNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	0,012 131	0,011 881	+ 250
" "	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	0,011 059	0,010 971	+ 88
" "	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$	0,010 560	0,010 550	+ 10
$\text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{3} + \frac{1}{3}$	0,011 976	0,011 403	+ 573
" "	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	0,011 007	0,010 708	+ 301
" "	$\frac{2}{3} + \frac{1}{3}$	0,010 571	0,010 408	+ 163

Mischungen von Lösungen verschiedener Concentration.

Salze	C	Arithm. Mittel der η	Beob. η der Mischung	Diff.
$\text{NaNO}_3 + \text{MgCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 492	0,011 354	+ 138
" "	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 754	0,010 724	+ 30
$\text{NaCl} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 567	0,011 327	+ 240
" "	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 818	0,010 719	+ 99
$\text{KNO}_3 + \text{SrCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 842	0,010 785	+ 57
" "	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 467	0,010 331	+ 136
$\text{KCl} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 742	0,010 700	+ 42
" "	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 428	0,010 316	+ 112
$\text{MgCl}_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 851	0,011 760	+ 91
+ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 971	0,010 865	+ 106
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaCl}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,012 219	0,011 855	+ 364
+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 105	0,010 790	+ 315
$\text{KCl} + \text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 357	0,011 175	+ 182
+ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 718	0,010 506	+ 212
$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{KNO}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,010 830	0,010 745	+ 85
+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 784	0,011 527	+ 257
$\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 784	0,011 527	+ 257
+ NaNO_3	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{array} \right.$	0,011 784	0,011 527	+ 257

§ 10. Schluss.

Wenn ich nun zum Schluss die Resultate vorstehender Arbeit noch einmal zusammenfassen soll, so ist Folgendes gezeigt worden:

1. Die Beobachtungsmethode vermittelt eines oscillirenden Hohlcyinders kann eben so gut zur Ermittlung der inneren Reibung flüssiger Körper dienen, wie die anderen bisher gebräuchlichen Methoden.

2. Die Reihenfolge der zweiwerthigen Metalle hinsichtlich der von ihnen ausgeübten Reibung ist umgekehrt wie die Reihenfolge ihrer Atomgewichte.

3. Bei Mischungen ist das arithmetische Mittel aus den Reibungscoëfficienten der Einzellösungen grösser als der Reibungscoëfficient der Mischung.

4. Es ist eine Beziehung gegeben worden zwischen dem Procentgehalt einer Lösung und der ihr zukommenden Reibungsconstanten.

III. *Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen;* *von Walter König.*

III. Ueber das Drehungsmoment, das ein ruhendes Rotations-ellipsoid in einer schwingenden Flüssigkeit erfährt; Theorie der Rayleigh'schen Scheibchen.

Ausser den bisher behandelten fortbewegenden Kräften übt eine bewegte Flüssigkeit, wenn die in ihr ruhenden Körper keine Kugeln sind, auch Drehungsmomente auf sie aus. Wir erhalten den einfachsten Fall dieses Problems, wenn wir annehmen, dass nur ein einziger fester ruhender Körper in der unendlich ausgedehnten, in der Unendlichkeit geradlinig hin- und herströmenden Flüssigkeit gegeben sei, und dass er die einfachste Abweichung von der Kugelgestalt, nämlich die Form eines Rotationsellipsoides besitze. Der Körper sei in einer beliebigen Lage gegen die Flüssigkeitsströmung festgelegt, und es werde das Kräftepaar, zu dem sich die infolge der Flüssigkeitsbewegung ungleichmässig über die Körperoberfläche vertheilten Flüssigkeitsdrucke zusammensetzen, zunächst für den Fall einer gleichförmigen Bewegung der Flüssigkeit berechnet.

Einen allgemeinen Ausdruck für dieses Drehungsmoment haben Thomson und Tait in ihrer theoretischen Physik¹⁾ für den Fall eines beliebig gestalteten Rotationskörpers aufgestellt und den Schluss aus ihm gezogen, dass jeder Rotationskörper das Bestreben hat, sich mit seiner Längserstreckung senkrecht zur Flüssigkeitsströmung zu stellen. In unserem Falle also wird ein verlängertes Ellipsoid sich mit seiner Axe quer gegen den Strom, ein abgeplattetes dagegen mit seiner Axe in die Richtung des Stromes stellen, und das Letztere ist gerade das, was man an den Rayleigh'schen Scheibchen wahrnimmt. Zur speciellen Berechnung des

1) Thomson u. Tait, Theor. Physik. (Deutsch.) Braunschweig 1871. 1. Theil. p. 303.

Drehungsmomentes müssen wir auf die Bewegungsform der Flüssigkeit, d. h. auf das Geschwindigkeitspotential zurückgehen. Der Fall eines in einer strömenden Flüssigkeit ruhenden Ellipsoides ist vielfach behandelt worden.¹⁾ Ich knüpfe wieder an diejenige Darstellung an, welche Kirchhoff in seiner Mechanik²⁾ von diesem Problem gegeben hat.

Der Mittelpunkt des Coordinatensystems liege im Centrum des Rotationsellipsoides und die Z -Axe falle mit der Rotationsaxe zusammen. Die Längen der halben Axen sollen mit a und c bezeichnet werden, sodass die Gleichung des Ellipsoides:

$$(1) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

ist. Die Richtungswinkel der nach aussen gehenden Normale eines Oberflächenelementes dS des Ellipsoides sollen mit $\alpha \beta \gamma$ bezeichnet werden, und p bedeute den Druck der Flüssigkeit auf dieses Oberflächenelement.

Da dieser in einer reibungslosen Flüssigkeit, wie wir sie hier voraussetzen, normal zur Oberfläche steht, so sind die Componenten der Gesamtkraft, welche die bewegte Flüssigkeit auf das Ellipsoid ausübt:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} X = - \int p \cos \alpha dS, \quad Y = - \int p \cos \beta dS, \\ Z = - \int p \cos \gamma dS \end{array} \right.$$

und die Componenten des Drehungsmomentes:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} L = - \int p (y \cos \gamma - z \cos \beta) dS \\ M = - \int p (z \cos \alpha - x \cos \gamma) dS \\ N = - \int p (x \cos \beta - y \cos \alpha) dS, \end{array} \right.$$

wobei die Integrale über die Oberfläche des Ellipsoides auszudehnen sind. Die Vorzeichen der Drehungsmomente sind so gewählt, dass ein positiver Werth z. B. von M ein Drehungsmoment um die Y -Axe im Sinne einer Drehung von der $+Z$ - nach der $+X$ Axe bedeutet. Der Druck p

1) Ich verweise hinsichtlich der Literatur auf Auerbach, Theor. Hydrodynamik. Braunschweig 1881. p. 83.

2) Kirchhoff, Mechanik. p. 219. 1877.

berechnet sich aus dem Geschwindigkeitspotential φ nach der Formel:

$$(4) \quad p = \text{Const.} - \mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{1}{2} \mu \left(\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right),$$

vorausgesetzt, dass keine Kräfte auf die Flüssigkeit wirken. Da das constante Glied bei der Integration herausfällt, und $\partial \varphi / \partial t$ bei einer stationären Bewegung gleich Null ist, so kommt vorläufig nur das letzte Glied obiger Gleichung in Betracht.

Strömt die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit w in der der $+Z$ -Axe entgegengesetzten Richtung, so ist nach Kirchhoff das Geschwindigkeitspotential gegeben durch:

$$\varphi_1 = \frac{w}{2\pi(2-C)} \frac{\partial \Omega}{\partial z} - wz,$$

wenn:

$$\Omega = \pi a^2 c \int_0^\infty d\lambda \cdot \frac{1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2 + \lambda} - \frac{z^2}{c^2 + \lambda}}{(a^2 + \lambda) \sqrt{c^2 + \lambda}}.$$

$$(5) \quad C = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)^{3/2}},$$

und s die positive Wurzel der Gleichung:

$$(6) \quad \frac{x^2 + y^2}{a^2 + s} + \frac{z^2}{c^2 + s} = 1$$

bedeutet. Strömt die Flüssigkeit in der Richtung der negativen X -Axe mit der Geschwindigkeit u , so hat das Geschwindigkeitspotential entsprechend den Werth:

$$\varphi_2 = \frac{u}{2\pi(2-A)} \frac{\partial \Omega}{\partial x} - ux,$$

wo (7)

$$A = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)^2 \sqrt{c^2 + \lambda}}$$

ist und Ω dieselbe Bedeutung wie soeben hat. Auch die Summe beider Lösungen stellt eine mögliche Flüssigkeitsbewegung dar und genügt offenbar der Bedingung, dass die Flüssigkeit in der Unendlichkeit zwar auch geradlinig und parallel der XZ -Ebene ströme aber mit einer Geschwindigkeit:

$$(8) \quad W = \sqrt{u^2 + w^2}$$

und in einer Richtung, deren Winkel mit der Z -Axe durch die Gleichung:

$$(9) \quad \operatorname{tg} \vartheta = \frac{u}{w}$$

bestimmt ist. Dieser Fall entspricht demjenigen, für welchen wir die Wirkung der Flüssigkeitsströmung auf das Rotationsellipsoid berechnen wollen. Denn da um die Z -Axe herum alles symmetrisch ist, so kann die Y -Axe ohne Einschränkung der Allgemeinheit so gelegt werden, dass sie auf der Richtung der Flüssigkeitsströmung senkrecht steht. Es ist also:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$$

zu setzen. Berechnet man die Werthe von $\partial\Omega/\partial x$ und $\partial\Omega/\partial z$, und führt zu weiterer Erleichterung die Bezeichnungen ein:

$$(10) \quad A_s = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)^2 \sqrt{c^2 + \lambda}},$$

$$(11) \quad C_s = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)^{3/2}},$$

so lässt sich φ in der Form schreiben:

$$(12) \quad \varphi = -\frac{ux A_s}{2 - A} - \frac{wz C_s}{2 - C} - ux - wz$$

und folglich:

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{ux}{2 - A} \frac{\partial A_s}{\partial x} - \frac{wz}{2 - C} \frac{\partial C_s}{\partial x} - \left(\frac{A_s}{2 - A} + 1 \right) u, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{ux}{2 - A} \frac{\partial A_s}{\partial y} - \frac{wz}{2 - C} \frac{\partial C_s}{\partial y}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -\frac{ux}{2 - A} \frac{\partial A_s}{\partial z} - \frac{wz}{2 - C} \frac{\partial C_s}{\partial z} - \left(\frac{C_s}{2 - C} + 1 \right) w. \end{cases}$$

Für die Berechnung der Flüssigkeitsdrucke auf das Ellipsoid bedürfen wir derjenigen Werthe der Geschwindigkeitscomponenten, welche an der Oberfläche des Ellipsoids, also für $s = 0$ statt haben. Es müssen daher in den Gleichungen (13) die Differentialquotienten von A_s und C_s berechnet werden mit Hülfe der Werthe von $\partial s/\partial x$, $\partial s/\partial y$, $\partial s/\partial z$, welche man aus der Gleichung (6) ermittelt, und in den so erhaltenen allgemeingültigen Ausdrücken ist alsdann $s = 0$ zu setzen. Man erhält auf diese Weise für die Geschwin-

digkeitscomponenten an der Oberfläche des Ellipsoides die Werthe:

$$(14) \begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 2c^4 \frac{x}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left(\frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right) - \frac{2u}{2-A}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 2c^4 \frac{y}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left(\frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right), \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 2a^2c^2 \frac{z}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left(\frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right) - \frac{2w}{2-C}, \end{cases}$$

und demgemäss für den Druck p , abgesehen von den beiden von vorn herein zu vernachlässigenden Gliedern der Gleichung (4):

$$p = -2\mu \left\{ \frac{u^2}{(2-A)^2} + \frac{w^2}{(2-C)^2} \right\} + 2\mu a^2 c^4 \frac{1}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left\{ \frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right\}^2.$$

Von diesen beiden Gliedern von p ist das erste ein constantes, fällt also wiederum bei der Integration heraus. In die Integrale braucht also nur das letzte Glied eingesetzt zu werden. Zur Ausführung der Integrationen mögen für x und y Polarcoordinaten eingeführt werden:

$$x = r \cdot \cos \varphi, \quad y = r \cdot \sin \varphi.$$

Dann ist r ausschliesslich von z abhängig:

$$r^2 = \frac{a^2}{c^2} (c^2 - z^2)$$

und die Integration braucht nur über φ von 0 bis 2π und über z von $+c$ bis $-c$ ausgeführt zu werden. Berechnet man nach bekannten Formeln die Cosinus der Richtungswinkel der Normalen und den Werth des Flächenelementes dS als Functionen von φ und z , resp. $d\varphi$ und dz , so erhält man für die in die Integrale (2) und (3) einzusetzenden Grössen die Ausdrücke:

$$(15) \quad \begin{cases} \cos \alpha dS = \frac{a}{c} \sqrt{c^2 - z^2} dz \cdot \cos \varphi d\varphi, \\ \cos \beta dS = \frac{a}{c} \sqrt{c^2 - z^2} dz \cdot \sin \varphi d\varphi, \\ \cos \gamma dS = \frac{a^2}{c^2} z dz d\varphi; \end{cases}$$

$$(15) \begin{cases} (y \cos \gamma - z \cos \beta) dS = \frac{a}{c} \frac{a^2 - c^2}{c^2} \sqrt{c^2 - z^2} z dz \sin \varphi d\varphi, \\ (z \cos \alpha - x \cos \gamma) dS = -\frac{a}{c} \frac{a^2 - c^2}{c^2} \sqrt{c^2 - z^2} z dz \cos \varphi d\varphi, \\ (x \cos \beta - y \cos \alpha) dS = 0, \end{cases}$$

und für die variablen Glieder in dem Ausdrucke für p :

$$\frac{2\mu c^2 u^2}{(2-A)^2} \frac{c^2 - z^2}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \cos^2 \varphi + \frac{2\mu a^2 w^2}{(2-C)^2} \frac{z^2}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \\ + \frac{4\mu a c u w}{(2-A)(2-C)} \frac{\sqrt{c^2 - z^2} \cdot z}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \cos \varphi.$$

Es ist schon aus der Form dieser Glieder und der damit zu multiplicirenden Ausdrücke ersichtlich, dass von den zu berechnenden Integralen alle bis auf eines gleich Null werden. Man erhält:

$$X = Y = Z = L = N = 0,$$

$$M = \frac{4\mu a^2 u w}{(2-A)(2-C)} \frac{a^2 - c^2}{c^2} \int_{-c}^{+c} \frac{(c^2 - z^2) z^2 dz}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \\ = 4\pi \mu u w \frac{a^2}{(2-A)(2-C)} \frac{a^2 - c^2}{c^2} \int_{-c}^{+c} \frac{(c^2 - z^2) z^2}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} dz.$$

Diese Gleichungen besagen, dass ein constanter Strom einer idealen Flüssigkeit auf ein in ihm ruhendes Rotationsellipsoid keine fortbewegende Wirkung, wohl aber ein Drehungsmoment um eine zur Rotationsaxe des Ellipsoides und zur Richtung des Stromes senkrechte Axe ausübt. Zur weiteren Berechnung dieses Drehungsmomentes setzen wir:

$$\frac{z}{c} = t \quad \text{und} \quad \frac{a^2 - c^2}{c^2} = \pm \varepsilon^2,$$

je nachdem das Ellipsoid ein abgeplattetes oder verlängertes ist. Dann hat das Drehungsmoment den Werth:

$$M = \pm 4\pi \mu u w \frac{a^2 c}{(2-A)(2-C)} \varepsilon^2 \int_{-1}^{+1} \frac{(1-t^2)t^2}{1 \pm \varepsilon^2 t^2} dt.$$

I. Verlängertes Rotationsellipsoid. $a < c$.

$$\int_{-1}^{+1} \frac{(1-t^2)t^2}{1 - \varepsilon^2 t^2} dt = + \frac{2}{3\varepsilon^3} + 2 \frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon^4} - \frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon^5} \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon}.$$

Ferner ist, wenn man die Integrale (5) und (7) berechnet:

$$(16) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{2} \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^3} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}, \\ C = -2 \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2} + \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^3} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}. \end{cases}$$

Damit ergibt sich:

$$(17) \quad \begin{cases} M = -4\pi\mu u w a^2 c \cdot \frac{\varepsilon^3}{\frac{1}{2}(1-\varepsilon^2) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \varepsilon} \\ \quad \times \frac{\frac{3}{2}\varepsilon^3 + \frac{1}{2}(1-\varepsilon^2) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \varepsilon}{2\varepsilon^3 + \frac{1}{2}(1-\varepsilon^2) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \varepsilon}. \end{cases}$$

Die beiden Grenzfälle des verlängerten Rotationsellipsoides sind die Kugel einerseits und der unendlich lange Kreiscylinder andererseits. Für den ersten Grenzfall ist $c = a$, $\varepsilon = 0$, und es lässt sich ohne Schwierigkeit der Nachweis führen, dass der obige Ausdruck von M für diesen Werth von ε in der That gleich Null wird, wie es für eine Kugel erforderlich ist. Für den zweiten Grenzfall ist $c = \infty$, $\varepsilon = 1$. Wenn man berücksichtigt, dass für diesen Werth von ε das Product $(1-\varepsilon^2) \log [(1+\varepsilon)/(1-\varepsilon)]$ gleich Null wird, so ist aus der obigen Gleichung direct ersichtlich, dass M unendlich wird von derselben Ordnung, wie die Axe des Cylinders, oder dass M/c endlich bleibt, und zwar hat dieser Quotient, den man als den auf die Längeneinheit entfallenden Theil des ganzen Drehungsmomentes bezeichnen könnte, den Werth:

$$\lim_{c=\infty} \frac{M}{c} = -\frac{4}{3} \pi \mu a^2 u w,$$

oder wenn man für die Componenten u und w die Gesamtgeschwindigkeit W und ihren Winkel ϑ mit der Z -Axe einführt:

$$\lim_{c=\infty} \frac{M}{c} = -\frac{8}{3} \pi \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta.$$

Doch ist zu bemerken, dass dieser Grenzfall insofern nicht mehr den Grundvoraussetzungen unseres Problems entspricht, als die Flüssigkeit nicht mehr überall in der Unendlichkeit parallel der Z -Axe strömen kann, wenn der in

ihr ruhende Körper selber sich bis in die Unendlichkeit erstreckt. Man erhält denselben Grenzfall aber auch, wenn man c endlich und a unendlich klein annimmt. Der Körper ist dann ein Stab von der endlichen Länge $l = 2c$ und dem unendlich kleinen kreisförmigen Querschnitt $q = \pi a^2$; das von der Flüssigkeit auf ihn ausgeübte Drehungsmoment ist dann unendlich klein von der Ordnung des Querschnittes und wird in erster Annäherung, d. h. unter Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen von a/c durch den Ausdruck:

$$M = -\frac{1}{3} \mu q l W^2 \sin 2\vartheta$$

dargestellt.

Das Drehungsmoment ist für ein verlängertes Rotationsellipsoid stets negativ, hat also den Sinn einer Drehung von der $+Z$ - nach der $-X$ -Axe. Unseren Annahmen gemäss strömt die Flüssigkeit mit den Geschwindigkeitscomponenten u und w in der Richtung der $-X$ - und der $-Z$ -Axe, also fällt die Richtung der Strömung in die Quadranten zwischen $-X$ - und $-Z$ -, resp. $+X$ - und $+Z$ -Axe. Der Sinn des Drehungsmomentes ist also der, dass sich das Ellipsoid mit seiner Rotationsaxe, d. h. mit seiner Längserstreckung senkrecht zur Flüssigkeitsströmung zu stellen sucht. Das Drehungsmoment wird Null für $\vartheta = 0$ und für $\vartheta = \frac{1}{2}\pi$; aber das Gleichgewicht ist im ersten Falle ein labiles, im zweiten ein stabiles.

II. Abgeplattetes Rotationsellipsoid. $a > c$.

$$\int_{-1}^{+1} \frac{(1-t^2)t^2}{1+\frac{c^2}{a^2}t^2} dt = -\frac{2}{3\frac{c^2}{a^2}} + 2\frac{1+\frac{c^2}{a^2}}{\frac{c^4}{a^4}} - 2\frac{1+\frac{c^2}{a^2}}{\frac{c^6}{a^6}} \arctg \varepsilon.$$

$$(19) \quad \begin{cases} A = -\frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^3} \arctg \varepsilon, \\ C = +2\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} - 2\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^3} \arctg \varepsilon. \end{cases}$$

Mittels dieser Werthe erhält man für M :

$$(20) \quad M = 4\pi\mu u w a^2 c \frac{\varepsilon^3}{(1+\varepsilon^2) \arctg \varepsilon - \varepsilon} \times \frac{(1+\varepsilon^2) \arctg \varepsilon - \varepsilon - \frac{3}{2}\varepsilon^3}{(1+\varepsilon^2) \arctg \varepsilon - \varepsilon - 2\varepsilon^3}.$$

Dabei liegt ε zwischen 0 und ∞ . Der erste dieser Grenzwerte entspricht dem Fall einer Kugel, und ergibt

wieder, wie erforderlich und aus der Formel leicht ersichtlich ist, $M = 0$. Der zweite Grenzwert entspricht dem Fall einer unendlich dünnen, kreisförmigen Scheibe vom Radius a . Um den Werth von M für diesen Grenzfall zu erhalten, schreibt man den obigen Ausdruck besser in der Form:

$$M = 4\pi\mu u w a^3 \sqrt{a^2 - c^2} \frac{1}{\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \operatorname{arctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon}} \times \frac{\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \operatorname{arctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{3}{2}}{\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \operatorname{arctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} - 2}.$$

Berücksichtigt man, dass für $c = 0$ ε unendlich, $\operatorname{arctg} \varepsilon = \frac{1}{2}\pi$ wird, so erhält man für den gesuchten Grenzwert:

$$(21) \quad \begin{cases} M = \frac{3}{2} \mu u w a^3, \\ \quad = \frac{3}{2} \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta. \end{cases}$$

Das Vorzeichen des Drehungsmomentes ist in diesem Falle und überhaupt für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid positiv, d. h. die Axe des Ellipsoides sucht sich in die Richtung der Strömung, oder seine flache Seite sich quer gegen die Strömung zu stellen.

Es ist bemerkenswerth, dass die Rechnung einen bestimmten, endlichen Werth für das Drehungsmoment auch dann ergibt, wenn das Ellipsoid in eine unendlich dünne Scheibe übergeht, obwohl in diesem Grenzfall die Voraussetzungen des Problems nicht mehr vollständig erfüllt sind. Eine Betrachtung der in den Gleichungen (14) für die Geschwindigkeitscomponenten aufgestellten Ausdrücke lehrt nämlich, dass am Rande der Scheibe die Geschwindigkeit der Flüssigkeit unendlich gross, der Druck daher negativ unendlich sein würde, eine Folgerung, die mit der Voraussetzung eines stetigen Zusammenhanges der Flüssigkeit nicht verträglich erscheint. In der Natur freilich würde dieses theoretische Bedenken nicht in Betracht kommen, weil der behandelte ideale Fall aus einem doppelten Grunde überhaupt nicht zu verwirklichen ist, erstens weil es keine unendlich dünnen Scheiben, und zweitens weil es keine reibungslosen Flüssigkeiten gibt. Beiden Umständen wäre demnach noch Rechnung zu tragen, wenn man eine auf natürliche Vorgänge anwendbare Formel erhalten wollte.

Um eine Correction für die Dicke der Scheibe zu er-

halten, wird man in erster Annäherung eine Scheibe von endlicher Dicke als ein sehr stark abgeplattetes Ellipsoid betrachten können und demgemäss M unter Beibehaltung der ersten Potenz des Verhältnisses c/a berechnen. Die Ausführung der Rechnung ergibt:

$$(22) \quad \begin{cases} M = \frac{4}{8} \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta \left(1 - \frac{\pi^2 - 8}{2\pi} \frac{c}{a}\right) \\ \quad = \frac{4}{8} \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta \left(1 - 0,2977 \frac{c}{a}\right). \end{cases}$$

wobei a den Radius, c die halbe Dicke der Scheibe bedeutet.

Für denjenigen Fall der Flüssigkeitsreibung, der dem hier behandelten Probleme der Bewegung einer idealen Flüssigkeit entspricht, ist eine Lösung von Hrn. Oberbeck aufgestellt worden¹⁾, unter der üblichen Beschränkung auf unendlich kleine Geschwindigkeiten. Infolge dieser Beschränkung ergeben sich auf diesem Wege nur Wirkungen der Flüssigkeit, welche von der ersten Potenz der Geschwindigkeit abhängen, sodass Wirkungen, wie die oben berechneten, dem Quadrat der Geschwindigkeit proportionalen, hier bereits ausser Betracht fallen. Hr. Oberbeck gibt die Werthe der Geschwindigkeitscomponenten u , v , w einer reibenden Flüssigkeit für den besonderen Fall an, dass ein Ellipsoid in der Flüssigkeit ruht, und die Bewegung der Flüssigkeit im Unendlichen der einen Axe des Ellipsoides parallel gerichtet ist. Um die unseren früheren Bedingungen entsprechende Form der Aufgabe zu erhalten, haben wir das Ellipsoid als Rotationsellipsoid anzunehmen und die Flüssigkeit im Unendlichen in einer Richtung strömend zu denken, welche mit der Rotationsaxe einen Winkel ϑ bildet. Die Lösung für diesen allgemeinen Fall lässt sich dann wieder durch einfache Summation der Lösungen für die beiden besonderen Fälle einer Strömung parallel und einer Strömung senkrecht zur Axe des Rotationsellipsoides darstellen, und für diese Fälle lassen sich die Lösungen aus der Arbeit des Hrn. Oberbeck entnehmen. Wählen wir also wieder die Rotationsaxe als Z -Axe, und bezeichnen wir die Geschwindigkeits-

1) A. Oberbeck, Crelle's Journ. 81. p. 62. 1876.

componenten und den Flüssigkeitsdruck mit u_x , v_x , w_x und p_x , wenn die Flüssigkeit in der Unendlichkeit mit der Geschwindigkeit w parallel der Z -Axe strömt, dagegen mit u_x , v_x , w_x und p_x , wenn sie in der Unendlichkeit mit der Geschwindigkeit u parallel der X -Axe strömt, so genügen auch die Lösungen:

$$\begin{aligned} u' &= u_x + u_x, & v' &= v_x + v_x, & w' &= w_x + w_x, \\ p' &= p_x + p_x \end{aligned}$$

den Differentialgleichungen und stellen eine Bewegung dar, bei welcher die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit $W = \sqrt{u^2 + w^2}$ in der Unendlichkeit in einer Richtung strömt, die mit der Rotationsaxe des Ellipsoides den durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{u}{w}$$

definierten Winkel bildet. Die Ausdrücke für u' , v' , w' und p' sind unter Benutzung der Oberbeck'schen Lösungen zu entwickeln; mit Hülfe dieser Werthe sind dann die Druckcomponenten X_x , X_y , X_z u. s. w. nach den bekannten Formeln:

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} X_x &= p' - 2k \frac{\partial u'}{\partial x}, & Y_z &= Z_y = -k \left(\frac{\partial v'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial y} \right) \\ Y_y &= p' - 2k \frac{\partial v'}{\partial y}, & Z_x &= X_z = -k \left(\frac{\partial w'}{\partial x} + \frac{\partial u'}{\partial z} \right) \\ Z_z &= p' - 2k \frac{\partial w'}{\partial z}, & X_y &= Y_x = -k \left(\frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x} \right) \end{aligned} \right.$$

zu berechnen, und schliesslich in die Integrale (2) und (3) an Stelle der früher benutzten Druckcomponenten $p \cos \alpha$, $p \cos \beta$, $p \cos \gamma$ die Ausdrücke:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} X_n &= X_x \cos \alpha + X_y \cos \beta + X_z \cos \gamma \\ Y_n &= Y_x \cos \alpha + Y_y \cos \beta + Y_z \cos \gamma \\ Z_n &= Z_x \cos \alpha + Z_y \cos \beta + Z_z \cos \gamma \end{aligned} \right.$$

einzusetzen. Aber man kann sich die umständliche Ausführung der Berechnung ersparen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Druckcomponenten X_x , X_y , X_z u. s. w. sich bei der allgemeineren Lösung der u' , v' , w' , p' einfach als die Summen der Druckcomponenten für die beiden Sonder-

fälle der (u_x, v_x, w_x, p_x) und (u_z, v_z, w_z, p_z) darstellen lassen, weil die Gleichungen (23) in Bezug auf diese Grössen, bezüglich ihre Ableitungen linear sind. Daher werden auch die schliesslichen, nach den Gleichungen (2) und (3) berechneten Werthe der Gesamtdrucke und -Drehungsmomente in dem allgemeinen Falle einfach die Summen der für die beiden Sonderfälle berechneten Gesamtdrucke und -Drehungsmomente sein. Infolge dieser Ueberlegung ist das Ergebniss für die Drehungsmomente ein sehr einfaches. Aus Gründen der Symmetrie ist unmittelbar ersichtlich, dass das Drehungsmoment gleich Null sein muss, sowohl wenn der Strom parallel der Rotationsaxe als auch wenn er senkrecht zu ihr gerichtet ist. Da das Drehungsmoment bei einer beliebigen Richtung des Stromes durch Summation jener beiden erhalten wird, so ist es unter allen Umständen gleich Null. Berücksichtigt man also nur den Einfluss der Reibung, so übt ein Flüssigkeitsstrom auf ein in ihm ruhendes Rotationsellipsoid gar keine drehende, sondern nur eine fortbewegende Wirkung aus. Der Vollständigkeit wegen mögen die Componenten dieser letzteren Wirkung für einen stationären Flüssigkeitsstrom noch angegeben werden. Sie lassen sich unmittelbar aus der Oberbeck'schen Arbeit entnehmen. Ist die Flüssigkeitsströmung in der Unendlichkeit parallel der X -Axe gerichtet, so ergibt sich:

$$X = \frac{16 \pi a^2 c k u}{Q_0 + a^2 A}; \quad Y = 0; \quad Z = 0,$$

hat sie die Geschwindigkeit w parallel zur Z -Axe, so ist:

$$X = 0; \quad Y = 0; \quad Z = \frac{16 \pi a^2 c k w}{Q_0 + c^2 C};$$

dabei bedeutet k die Reibungsconstante; A und C haben die durch die Gleichungen (5) und (7) definirte Bedeutung und Q_0 ist gegeben durch:

$$Q_0 = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda) \sqrt{c^2 + \lambda}}.$$

Für den Fall, dass die Flüssigkeitsströmung schief zur Rotationsaxe unter dem Winkel ϑ erfolgt, ergibt die Summation beider Lösungen:

$$(25) \quad X = \frac{16 \pi a^2 c}{Q_0 + a^2 A} k u; \quad Y = 0; \quad Z = \frac{16 \pi a^2 c}{Q_0 + c^2 C} k w.$$

I. Verlängertes Rotationsellipsoid. $a < c$.

$Q_0 = a^2 / \varepsilon \cdot \log(1 + \varepsilon) / (1 - \varepsilon)$ unter Benutzung der früheren Bezeichnungsweise. Dies und die oben bereits angegebenen Werthe für A und C in die Gleichungen eingesetzt, ergeben:

$$(26) \quad \begin{cases} X = 16 \pi c k u \frac{2 \varepsilon^2}{(3 \varepsilon^2 - 1) \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} + 2 \varepsilon} \\ Y = 0 \\ Z = 16 \pi c k w \frac{\varepsilon^3}{(\varepsilon^2 + 1) \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} - 2 \varepsilon} \end{cases}$$

Für $a = c$ wird $\varepsilon = 0$ und die Ausdrücke gehen in den bekannten Werth für die Kugel über:

$$X = 6 \pi a k u, \quad Y = 0, \quad Z = 6 \pi a k w.$$

Nur in diesem Falle setzen sich die Componenten zu einer Resultante zusammen, welche in die Richtung der Flüssigkeitsströmung hineinfällt. Im allgemeinen bildet die Richtung, in der die Flüssigkeit das Rotationsellipsoid zu verschieben sucht, mit der Rotationsaxe einen Winkel φ , der durch die Gleichung:

$$(27) \quad \begin{cases} \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \vartheta \frac{2(\varepsilon^2 + 1) \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} - 4 \varepsilon}{(3 \varepsilon^2 - 1) \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} + 2 \varepsilon} \end{cases}$$

bestimmt, und daher, wie an diesem Ausdrucke nachzuweisen ist, immer grösser als ϑ ist. Für ein Rotationsellipsoid, bei dem c unendlich gross gegen a ist, würde $\operatorname{tg} \varphi = 2 \operatorname{tg} \vartheta$ sein.

II. Abgeplattetes Rotationsellipsoid. $a > c$.

$$Q_0 = 2 \frac{a^2}{\varepsilon} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon.$$

$$(28) \quad \begin{cases} X = 16 \pi c k u \frac{\varepsilon^2}{(1 + 3 \varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon - \varepsilon} \\ Y = 0 \\ Z = 16 \pi c k w \frac{\varepsilon^3}{-2(1 - \varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon + 2 \varepsilon} \end{cases}$$

Es gelten ähnliche Betrachtungen, wie für ein verlängertes Ellipsoid. Die Resultante der obigen Componenten bildet mit der Rotationsaxe einen Winkel φ , der durch die Gleichung:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \vartheta \frac{2\varepsilon - 2(1-\varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon}{(1+3\varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon - \varepsilon} \end{array} \right.$$

gegeben ist. Nur für eine Kugel fällt die Richtung dieser Kraft mit der Strömungsrichtung zusammen. Im allgemeinen bildet sie mit der Rotationsaxe einen kleineren Winkel als die Stromrichtung. In dem Grenzfall einer Scheibe wird ε unendlich gross und man erhält:

$$X = \frac{32}{3}aku; \quad Y = 0; \quad Z = 16akw$$

und:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2}{3} \operatorname{tg} \vartheta.$$

Ein geradliniger, stationärer Strom einer reibenden Flüssigkeit sucht also, wenn nur die erste Potenz der Geschwindigkeit in Betracht gezogen wird, ein in ihm ruhendes Rotationsellipsoid nicht zu drehen, sondern nur zu verschieben, aber in einer Richtung, welche im allgemeinen mit der Richtung der Flüssigkeitsströmung nicht zusammenfällt, sondern einen bestimmten Winkel mit ihr einschliesst.

Es bleibt schliesslich die Frage zu erörtern, wie sich die Verhältnisse in einer reibenden Flüssigkeit bei grösseren Geschwindigkeiten gestalten würden. Für diese allgemeinste Aufgabe besteht jedoch noch keine Lösung. Da aber der Fall einer idealen Flüssigkeit den Grenzfall einer reibenden Flüssigkeit für einen unendlich kleinen Werth der Reibung bildet, so wird man erwarten können, dass der oben (p. 48 u. ff.) entwickelte Ausdruck für das Drehungsmoment bei Flüssigkeiten von geringer Reibung wenigstens die erste Annäherung an die Wirklichkeit darstellen wird. Wie weit diese Annäherung geht, darüber wird eine experimentelle Untersuchung Aufschluss zu geben haben.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist eine stationäre Flüssigkeitsströmung vorausgesetzt worden. Es soll endlich unter Vernachlässigung der Reibung noch die Frage beantwortet werden, wie die beschleunigenden Kräfte und die Drehungsmomente ausfallen werden, wenn die Strömung mit der Zeit veränderlich ist. Es genügt, um auf diesen Fall

zu kommen, in dem durch Gleichung (12) gegebenen Ausdruck des Geschwindigkeitspotentials u und w als Functionen der Zeit anzunehmen. Dann ist der früher berechnete Werth von p gemäss Gleichung (4) zu vermehren um $-\mu(\partial\varphi/\partial t)$ und diese Grösse hat für die Oberfläche des Rotationsellipsoids den Werth:

$$\mu \frac{\partial u}{\partial t} \frac{2}{2-A} x + \mu \frac{\partial w}{\partial t} \frac{2}{2-C} z.$$

Dieses Zusatzglied in die Integrale (2) eingesetzt, ergibt für die beschleunigenden Kräfte die Ausdrücke:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} X = \frac{2}{3} \pi \mu \frac{a^3 c}{2-A} \cdot \frac{\partial u}{\partial t}, \\ Y = 0, \\ Z = \frac{2}{3} \pi \mu \frac{a^3 c}{2-C} \cdot \frac{\partial w}{\partial t}. \end{array} \right.$$

Nimmt man an, dass die resultirende Geschwindigkeit W constante Richtung, aber veränderliche Grösse hat, sodass:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial t} \cdot \sin \vartheta, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial t} \cdot \cos \vartheta,$$

so ersieht man aus obigen Formeln, dass die resultirende beschleunigende Kraft mit der Rotationsaxe einen anderen Winkel bildet, als die Strömungsrichtung, ganz ähnlich, wie wir es bei der Resultante der Reibungswirkungen gefunden hatten. Nennt man diesen Winkel wiederum φ , so ist seine Bestimmungsgleichung:

$$(31) \quad \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \vartheta \cdot \frac{2-C}{2-A},$$

wobei für A und C die oben entwickelten Ausdrücke einzusetzen sind. Für ein verlängertes Ellipsoid ist φ grösser als ϑ und würde für ein Ellipsoid, dessen Querdimension unendlich klein gegen seine Längserstreckung ist, durch $\operatorname{tg} \varphi = 2 \operatorname{tg} \vartheta$ gegeben sein. Für ein abgeplattetes Ellipsoid ist φ kleiner als ϑ ; für eine Scheibe wird:

$$X = 0, \quad Z = \frac{2}{3} \pi a^3 \frac{\partial w}{\partial t},$$

und daher $\varphi = 0$. Nur für eine Kugel ist $\varphi = \vartheta$, weil in diesem Falle $A = C = \frac{2}{3}$ ist. Man erhält mit diesen Werthen

für die Kugel den schon in der ersten Abhandlung benutzten Ausdruck der beschleunigenden Kraft¹⁾:

$$X = \frac{2}{3} m' \frac{\partial u}{\partial t}, \quad Z = \frac{2}{3} m' \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Führt man die entsprechenden Rechnungen mit den Integralen (3) durch, welche die Drehungsmomente ergeben, so findet man, dass die von der Beschleunigung der Flüssigkeit abhängigen Theile der Drehungsmomente sämmtlich gleich Null werden. Daher gilt der oben berechnete Werth von M nicht bloß bei stationärer Strömung, sondern ist auch für einen nicht stationären Strom der vollständige Ausdruck des in jedem Augenblicke bei der jeweiligen Geschwindigkeit W vorhandenen Drehungsmomentes. Nimmt man im besonderen an, dass die Bewegung die Form einer einfachen Sinusschwingung habe, so ist zu setzen:

$$W = W_0 \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

und man erhält für den Fall einer Scheibe vom Radius a und der halben Dicke c als Drehungsmoment zur Zeit t :

$$M = \frac{2}{3} \mu a^3 \left(1 - 0,2977 \frac{c}{a}\right) W_0^2 \sin 2\vartheta \cdot \cos^2 2\pi \frac{t}{T}.$$

Das Drehungsmoment variirt demnach zwischen Null und einem maximalen Werthe, hat aber in allen Phasen der Bewegung denselben Sinn, indem sich die Scheibe mit ihrer flachen Seite stets quer gegen die Strömung zu stellen sucht. Erfolgen daher die Schwingungen sehr schnell, wie es bei akustischen Schwingungen der Fall ist, während die Scheibe nur langsam den auf sie einwirkenden Kräftepaaren zu folgen vermag, so wird man das schnell veränderliche Drehungsmoment M durch ein constantes Drehungsmoment compensiren können, und dieses letztere wird gleich dem Mittelwerthe des veränderlichen Drehungsmomentes für je eine Schwingungsperiode, d. h. gleich dem Werthe:

$$[M] = \frac{2}{3} \mu a^3 \left(1 - 0,2977 \frac{c}{a}\right) W_0^2 \sin 2\vartheta$$

sein müssen.

1) Vgl. den vorigen Band p. 360.

Die Erscheinung, welche nach diesen theoretischen Auseinandersetzungen eintreten muss, wenn eine Scheibe im Schwingungsbauche einer tönenden Luftsäule aufgehängt wird, hat Lord Rayleigh zuerst beobachtet. Sein Vorschlag, sie zur Schallstärkemessung zu verwenden, ist von Hrn. Grimsehl genauer durchgeführt worden. Die Anwendung der hier abgeleiteten Formel würde dieses Verfahren zu einer sehr einfachen Methode absoluter Intensitätsmessung gestalten, vorausgesetzt, dass die Formel trotz der Vernachlässigung der Reibung der Wirklichkeit hinreichend gerecht wird, und zwar würde dieses Verfahren nicht blos zur Messung andauernder Töne verwendbar sein, sondern es müsste auch, rein theoretisch betrachtet, möglich sein, auf diesem Wege unter Anwendung des ballistischen Principes die Intensität eines kurz dauernden Schalles in absolutem Maasse zu ermitteln, ähnlich wie man mit einem Electrodynamometer andauernde Wechselströme und einzelne Stromstösse oder kurz dauernde Oscillationen zu messen vermag. Praktisch freilich dürfte das Verfahren wohl an der Schwierigkeit scheitern, alle sonstigen Luftbewegungen zu vermeiden.

Ob die entwickelte Formel ausreicht, um die Erscheinungen darzustellen, wird eine experimentelle Untersuchung zu lehren haben. Die bis jetzt vorliegenden Messungen der Herren Rayleigh und Grimsehl geben leider keinen Anhalt zu einer absoluten Berechnung und würden, da die Intensität der Töne nur in dieser einen Weise gemessen wurde, auch kein Urtheil über die Richtigkeit der absoluten Werthe gestatten. Hier möge als Abschluss dieser theoretischen Betrachtungen nur noch die Bemerkung hinzugefügt werden, dass die behandelte Erscheinung auch für die scharfe Ausbildung der Kundt'schen Staubrippen eine gewisse Bedeutung hat. Denn wenn man die Staubfiguren z. B. mit Korkfeilicht erzeugt, dessen Theile sehr unregelmässig gestaltet sind, so nimmt man an allen das Bestreben wahr, sich mit der Längserstreckung quer gegen die Schwingungsrichtung der Luft, d. h. gegen die Axe der Röhre zu stellen. Es liegt auf der Hand, dass dadurch der wandartige Charakter der aus diesen Theilchen aufgebauten Rippen noch erheblich

verstärkt wird. Abgesehen von diesem äusserlichen Zusammenwirken aber geht aus dem Vorliegenden auch hervor, dass beide Erscheinungen, die Rippenbildung der Kundt'schen Staubfiguren und die Drehungen der Rayleigh'schen Scheibchen als Aeusserungen eines und desselben Principes anzusehen sind, wenn man sie, wie es hier geschehen ist, als Vorgänge rein hydrodynamischer Natur zu deuten versucht.

Phys. Inst. der Univ. Leipzig, März 1891.

IV. *Absolute Härtemessung; von F. Auerbach.*

(Der Kgl. Gesellschaft d. Wiss. zu Göttingen im Auszuge vorgelegt am 6. Dec. 1890.)

(Hierzu Taf. I B Fig. 1–2.)

Eine der auffälligsten und wichtigsten Eigenschaften der festen Körper ist ihre Härte. In der That ist die Zahl der Bemühungen, das Härteproblem oder in ihm enthaltene einzelne Aufgaben zu lösen, eine überaus grosse, und es sind dabei zum Theil sehr interessante Erscheinungen und Ergebnisse zu Tage getreten. Trotzdem muss man sagen, dass in Bezug auf die Hauptaufgabe der Erfolg bis auf den heutigen Tag ein negativer geblieben ist. Das Problem, welches eine physikalische Eigenschaft der Körper uns darbietet, zerfällt nämlich in drei Theilprobleme: die wissenschaftliche Definition des betreffenden Begriffs, wonach dieser den Charakter einer mathematischen Grösse erhält; die Auffindung einer Methode, resp. die Construction eines Apparates, um die so definirte Grösse zu messen, endlich die wirkliche Ausführung derartiger Bestimmungen für möglichst viele Körper und unter möglichst verschiedenen Bedingungen. Dabei kommt es zunächst durchaus nicht auf die Einfachheit und praktische Brauchbarkeit des Verfahrens an — diese Frage gehört einem viel späteren Stadium der Untersuchung an — es handelt sich wesentlich um die Schaffung einer theoretischen Grundlage und um den erfahrungsmässigen Nachweis, dass auf dieser Grundlage das experimentelle Gebäude errichtet und das Ziel mit befriedigender Annäherung erreicht werden kann. Bis vor wenigen Jahren war nun in Bezug auf die Härte keines der angeführten drei Theilprobleme gelöst; erst Hertz gelang dies hinsichtlich des ersten Theilproblems, indem er auf Grund höchst scharfsinniger Betrachtungen zu einer Definition gelangte, welche mit der allgemeinen Vorstellung und den früheren Definitionen in allem Wesentlichen und Nothwendigen übereinstimmt, von ihren principiellen Fehlern, ihren Lücken und ihrem überflüssigen Beiwerk jedoch frei ist. Ich glaube nun, dass es mir gelungen ist, auf Grund dieser Definition ein Verfahren zu ermitteln, welches, bis auf einen bestimmten, noch weiterer

Aufklärung bedürftigen Punkt, theoretisch und experimentell befriedigende Ergebnisse liefert. Demgemäss enthält:

- § 1 eine Uebersicht über die bisherigen Untersuchungen,
- § 2 die Theorie, soweit sie in Betracht kommt,
- § 3 die Methode im allgemeinen,
- § 4 die Beschreibung des Apparats,
- § 5 allgemeines über die Beobachtungen,
- § 6 die Constanten und Fehlerquellen,
- § 7 die experimentelle Prüfung der Theorie,
- § 8 die Messung der Elasticität und der Härte für einige Substanzen.

Hinsichtlich des letzten Punktes sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass es sich hier lediglich um Angaben handelt, welche zeigen sollen, welche Brauchbarkeit und Genauigkeit dem Verfahren zukommt, in wie weit also das zweite der genannten Theilprobleme als gelöst zu betrachten ist. Systematische, das dritte Theilproblem erledigende Härtemessungen, sowie zahlreiche, bei der Untersuchung auftauchende weitere Fragen, die zum Theil im Texte schon angedeutet sind, müssen späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.¹⁾

§ 1. Bisherige Untersuchungen.

Man kann sich hinsichtlich der Definition und Bestimmung irgend einer Grösse, also auch der Härte, drei verschiedene Ziele stecken. Man kann erstens sich damit begnügen, festzustellen, dass die Härte in einem bestimmten Falle grösser ist, als in einem bestimmten anderen, und man kann hiernach die Körper in eine Reihe ordnen, in welcher jeder folgende Körper härter ist, als der vorhergehende. Den einzelnen Gliedern der Reihe kann man alsdann Nummern begeben; aber diese Nummern werden selbstverständlich nicht die Bedeutung von Zahlen haben. Ueberdies muss, um auch nur die Berechtigung der Nummern zu sichern, vorerst untersucht werden, 1) ob stets, wenn B härter als A , auch A weniger hart als B ist, 2) ob, wenn C härter als B und B härter als A , auch stets C härter als A

1) Die Beobachtungen wurden in den Räumen und mit den Mitteln des hiesigen physikalischen Instituts ausgeführt, dessen Director, Hrn. Prof. Winkelmann, ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

ist. Für manche physikalische Eigenschaften ist dies bekanntlich nicht der Fall, oder mindestens nicht für alle Körper, und es ist dann eben nicht möglich, alle Körper in eine einzige derartige Reihe einzuordnen. Erst wenn diese Möglichkeit festgestellt ist, ist es im Princip möglich, den zweiten Schritt zu machen, nämlich die Härtenummern durch Härtezahlen zu ersetzen, d. h. durch Zahlen, deren Verhältniss für irgend zwei Körper ihr Härteverhältniss darstellt. Man erhält dann ein relatives Maass der Härte, dessen Einheit willkürlich gewählt wird, etwa dadurch, dass man die Härte eines bestimmten Körpers gleich 1 setzt. Aber auch hier ist wieder zu bedenken, dass die Zahlen sehr wohl nicht bloß absolut, sondern auch in ihren Verhältnissen verschieden ausfallen, je nach der Wahl der Methode. Man kann endlich drittens zum absoluten Maass der Härte übergehen, d. h. sie für jeden Körper unabhängig von anderen Körpern oder einem Normalkörper durch absolute Grundeinheiten ausdrücken.

Die bekannteste und noch heute am meisten benutzte Definition und Methode, die des Ritzens, wonach ein Körper härter ist, als ein anderer, wenn er, in Spitzenform angewandt, eine ebene Fläche dieses anderen ritzt, liefert nur Härtenummern. Von den beiden, eine Scala ermöglichenden Voraussetzungen ist die erstere näherungsweise erfüllt, nämlich dann, wenn der Härteunterschied der beiden Körper ein beträchtlicher ist. Ist er nur gering, so beobachtet man dagegen sehr häufig, dass jeder von ihnen, in Spitzenform angewandt, eine ebene Fläche des anderen ritzt; man hilft sich alsdann damit, diesen Widerspruch auf Rechnung der Empfindlichkeit der Methode zu setzen, indem man sagt, diese beiden Körper seien gleich hart. Da auch die zweite der obigen Voraussetzungen in den bisher untersuchten Fällen sich als erfüllt erwiesen hat, steht der Aufstellung einer Reihe von beschränkter Genauigkeit nichts im Wege. Der erste, welcher dies that, Haüy, begnügte sich mit vier Stufen, deren Grenzen Kalkspath, Glas, Quarz bilden. Mohs ging bis zu zehn Stufen hinauf; und obgleich spätere Mineralogen noch einige Zwischenstufen einschalteten, weil es den Anschein hatte, als wären einige der Mohs'schen Stufen sehr beträchtlich grösser als andere, so ist es doch bis zum heu-

tigen Tage bei der Mohs'schen Scala geblieben, und zwar mit Recht, da für die auch nur annähernd gleiche Grösse der Stufen gar kein Anhalt vorliegt, und bei dem angeführten Mangel der Grundlagen eine weitere Verkleinerung der Stufen weit eher zu Fehlern als zu grösserer Genauigkeit führen würde.

Den Uebergang zu messenden Versuchen machte Frankenheim¹⁾, indem er den Druck schätzte, den er mit der Hand ausüben musste, um mit einer bestimmten Spitze in der zu prüfenden Fläche einen Ritz zu erzeugen. Aber erst Seebeck²⁾, Franz³⁾, Grailich und Pekárek⁴⁾, F. Exner⁵⁾, Pfaff⁶⁾, Turner⁷⁾ benutzten Apparate, welche Zahlenwerthe für diesen Druck, resp. für die bei bestimmtem Druck erzielte Tiefe des Eindringens anzugeben gestatteten und den Namen Sklerometer erhielten. Zunächst ist zu bemerken, dass, wie übrigens Exner selbst zugibt, eine wirkliche Messungsmethode hiermit gar nicht gewonnen ist. Denn eine Messung schliesst den wahren Werth der zu messenden Grösse in zwei Grenzen ein, von deren Abstand die Genauigkeit der Messung abhängt. Vorliegende Methode liefert aber nur eine obere Grenze; die Feststellung der unteren Grenze bleibt der Schätzung überlassen. Einen Fortschritt gegenüber der Frankenheim'schen Methode bedeutet die Seebeck'sche nur insofern, als sie die Schätzung von der Hand auf das Auge allein überträgt, das viel empfindlicher im Schätzen ist.⁸⁾ Aber, hiervon abgesehen, sind gegen diese Definition und Methode vor allem zwei Einwände zu machen.

1) Frankenheim, De cohaesione etc. Inaug.-Diss. Breslau 1829.

2) Seebeck, Progr. Cöln. Real-Gymn. 1833.

3) Franz, De lapidarum duritate. Inaug.-Diss. Bonn 1850. Pogg. Ann. 80. p. 37. 1850.

4) Grailich u. Pekárek, Wien. Ber. 13. p. 410. 1854.

5) F. Exner, Unters. üb. d. Härte an Krystallflächen. Wien 1873.

6) Pfaff, Münchn. Ber. 1883. p. 55 u. 372. Wie Pfaff dazu kommt, in seinen Arbeiten stets von absoluter Härte zu reden, da es sich doch im günstigsten Falle (s. u.) um die relative handelt, ist mir unerfindlich. da doch der Ausdruck „absolut“ in Bezug auf Messen eine ganz bestimmte Bedeutung hat.

7) Turner, Proc. Birm. Phil. Soc. 5. (2) 1887.

8) Exner sagt: „Der grosse Unterschied zwischen dieser Methode und einer Messung wird jedem deutlich, der sich mit ihr beschäftigt.“

Erstens ihre sehr specielle Bedeutung, d. h. die Abhängigkeit des Resultats von zahlreichen speciellen Umständen. Speciell ist dabei zunächst das Material der Spitze, und dieses Bedenken wiegt um so schwerer, als das hierfür geeignetste Material, Stahl, das auch meist benutzt wird, nur schwer exact definirt, also kaum dafür gesorgt werden kann, dass bei verschiedenen Apparaten resp. Messungen Spitzen von gleichartigem Stahl Verwendung finden, wozu noch kommt, dass es nicht angängig ist, für alle Körper, weiche wie harte, dasselbe Ritzmaterial zu benutzen, weil sehr weiche unter einer sehr harten Spitze unmessbar kleine Drucke erfordern, harte aber nur durch eine sehr harte Spitze geritzt werden. So benutzte Franz für weniger harte Körper eine Stahlspitze, für härtere eine Diamantspitze, die Continuität stellte er her, indem er für zwei Körper Messungen mit beiden Spitzen ausführte. Die Härtezahlen dieser beiden Stoffe stehen nun allerdings bei Benutzung der beiden Spitzen in ziemlich genau gleichem Verhältniss; es wäre aber durchaus voreilig, zu schliessen, dass dies immer und insbesondere auch bei Körpern von grösserem Härteunterschied der Fall sein müsste. Speciell ist *zweitens* die Form der Spitze, also im wesentlichen der Grad ihrer Spitzigkeit; in den genannten Publicationen ist hierüber nichts gesagt, und er würde sich auch kaum mit Genauigkeit angeben lassen. Nun ist es aber zweifellos, nicht nur, dass bei verschiedenen Apparaten die Spitzen sehr verschieden scharf waren und sind, sondern auch, dass sich bei einem und demselben Apparat die Spitze mit der Zeit abnutzt. Da es einleuchtend ist, dass hierdurch das Resultat ganz wesentlich beeinflusst werden muss, so folgt, dass die Messungen überhaupt nicht miteinander vergleichbar sind. *Drittens* ist es die Art und Weise des Ritzens, welche eine sehr verschiedene sein kann, namentlich hinsichtlich der Geschwindigkeit der Bewegung und der Richtung des dabei ausgeübten Druckes, wie denn auch einige der genannten Beobachter Angaben über die geeignetste Geschwindigkeit und die passendste Stellung der Spitze machen. Dass der Einfluss der Geschwindigkeit unter Umständen bis zu einer die ganze Erscheinung umkehrenden Höhe anschwellen kann, zeigt die zuerst von Barnes und

Perkins und dann wiederholt festgestellte Thatsache, dass die Randfläche eines schnell rotirenden Körpers, an den eine Feile oder ein Grabstichel angelegt wird, unversehrt bleibt, ja sogar die letztgenannten Körper erheblich angreift, selbst wenn jener ganz beträchtlich weicher ist, als diese, wobei nähere Versuche lehren, dass es sich nicht um thermische oder andere Nebeneinflüsse, sondern um den directen Einfluss der Bewegung handelt; die Geschwindigkeit braucht übrigens, wie man mit der Zeit fand, durchaus nicht sehr gross zu sein — noch bei ein bis zwei Meter in der Secunde kann man das härteste Gusseisen mit stählernen Werkzeugen abdrehen.

Diese Betrachtungen führen naturgemäss auf die für unseren Gegenstand principiell wichtigste Frage, ob nämlich die vorliegende Definition im Princip annehmbar sei. Diese Frage muss entschieden verneint werden. Die bisher besprochenen Uebelstände treten dabei, so wichtig sie auch sein mögen, doch zurück hinter den Umstand, dass die durch Ritzen definirte Härte ein viel zu verwickelter Begriff ist, als dass Aussicht vorhanden wäre, auf ihr als Basis das Härteproblem zu lösen. Und zwar liegt die Complication wesentlich in dem in die Härte hineingelegten, in ihr aber nicht nothwendig liegenden Bewegungsvorgang, insbesondere der beim Ritzen stattfindenden lateralen Bewegung. Man kann sich auch sehr wohl vorstellen, wie man hierauf verfallen ist; man wird ursprünglich untersucht haben, ob die prüfende Spitze einen punktförmigen Eindruck in das zu prüfende Material macht, und nur, weil dieser sich schlecht erkennen lässt, wird man zu linienhaftem Eindruck übergegangen sein. Diese Vermuthung findet ihre Bestätigung in der Thatsache, dass schon lange vor der dynamischen die statische Methode der Härtemessung existirt hat. Da nun, wie sich zeigen wird, die statische Definition ausreicht, um die Härte als eine ganz charakteristische, selbständige und einfach zu verstehende Eigenschaft der Körper zu definiren, so ist alles weitere von Uebel. Damit soll durchaus nicht in Abrede gestellt werden, dass gerade die Methode des Ritzens interessante Ergebnisse geliefert hat, z. B. die Verschiedenheit der Härte einer und derselben Krystall-

fläche beim Ritzen in verschiedenen Richtungen; zu einem Verständniss dieser Erscheinungen wird man aber am besten gelangen, wenn man zunächst das statische Härteproblem löst und dann zusieht, welche Modificationen des so ermittelten Verhaltens eintreten, falls man von der eigentlichen Härte zum Widerstand gegen Ritzen übergeht. Auch in praktischer Hinsicht wird die Methode des Ritzens, z. B. zu raschen Interpolationsmessungen, von Werth bleiben, da sie sich durch Bequemlichkeit auszeichnet und in Fällen, wie der genannte, fehlerhafte Ergebnisse alsdann kaum noch zu befürchten sein werden.¹⁾

Unter den bezeichneten Umständen ist es als ein Fortschritt zu bezeichnen, dass die statische Methode — statisch, insofern laterale Bewegungen ausgeschlossen sind — in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen worden ist; insbesondere sind hier die Arbeiten von Crace-Calvert und Johnson, Hugueny²⁾, Bottone³⁾ und wiederum Pfaff⁴⁾ zu nennen. Man schlägt, bohrt oder presst eine Spitze in das zu untersuchende Material ein und definiert die Härte entweder als das zur Erreichung einer bestimmten Tiefe erforderliche Belastungsgewicht, oder als die hierzu bei bestimmtem Druck nöthige Zahl von Umdrehungen des Bohrers (Mesosklerometer von Pfaff), oder als die Tiefe dieses Eindringens bei gegebener Belastung, oder endlich als die Zeit, welche bei gegebener Belastung erforderlich ist, um bei gleichförmigem Eindringen eine bestimmte Tiefe zu erreichen. Man ersieht aber schon aus dieser Zusammenstellung, dass hier verschiedene Momente ineinander greifen und zwar in einer nicht allgemein anzugebenden Weise; auch müssen dabei Annahmen betreffend die Proportionalität der genannten Grössen mit der Härte gemacht werden, welche zum Theil vielleicht nicht einmal angenähert richtig

1) Hugueny (s. u.), welcher auch schon derartige Betrachtungen angestellt hat, stellt schliesslich drei verschiedene „Härten“ auf, eine „tangentielle“ und zwei „normale“.

2) Hugueny, *Recherches exp. sur la dureté des corps*. Paris 1865. (Auszug in den Ber. d. Strassb. Ges. vom gleichen Jahre.)

3) Bottone, *Sill. Journ.* 1873, p. 457. — *Pogg. Ann.* 150. p. 644. 1878.

4) Pfaff, *Münchn. Ber.* 1884. p. 255.

sind. Aber noch wichtiger ist der Einwand, dass bei der hier geübten Behandlungsweise das betreffende Material nicht nur sehr stark beansprucht — das ist bei einer Härteuntersuchung natürlich nicht zu vermeiden — sondern an der zu untersuchenden Stelle geradezu zerstört wird, dass man also in dem Zeitpunkte, wo man die Härte misst, schon längst nicht mehr den ursprünglichen Körper vor sich hat. Es ergibt sich also, dass auch diese Methoden keine brauchbaren Ergebnisse liefern können.

Zur thatsächlichen Bekräftigung des in Obigem enthaltenen absprechenden Urtheils habe ich aus der bezüglichen Literatur zwei der wenigen grösseren Zahlenreihen herausgegriffen, welche einen Vergleich zulassen, nämlich diejenige von Franz, und die von Pfaff in seiner letzten Abhandlung mitgetheilte, mit dem Mesosklerometer erhaltene; in der ersten Tabelle sind die Zahlen für Gyps, in der zweiten die für Korund einander gleich gesetzt. Die beiden Zahlen für die Härte eines und desselben Materials stehen, wie man sieht, dort in einem bis zu 15 hinauf-, hier in einem bis zu 2,3 hinauf- und 0,2 hinabgehenden Verhältniss.¹⁾

Gyps gleichgesetzt.				Korund gleichgesetzt.			
Stoff	Franz	Pfaff	Verhältniss	Stoff	Franz	Pfaff	Verhältniss
Gyps	6	6	1	Korund	340	340	1,0
Kalkspath	36	8	4 1/2	Topas	298	240	1,2
Flussspath	144	20	7	Quarz	228	160	1,4
Apatit	652	38	15	Feldspath	194	105	1,8
Feldspath	1040	105	10	Apatit	84	38	2,2
Quarz	1770	160	11	Flussspath	19	20	0,9
Topas	2280	240	9	Kalkspath	5	8	0,6
Korund	2650	340	8	Gyps	1	6	0,2

Das Verdienst, eine Definition der Härte aufgestellt zu haben, welche, ohne dem damit verbundenen Begriffe untreu zu werden, doch alle Mängel und Unklarheiten der früheren Definitionen vermeidet, gebührt Hertz.²⁾ Erstens ersetzt

1) Aehnlich kolossale Differenzen ergeben für Metalle die Reihen von Bottone und von Hugueny (Kupfer = 100, Nickel 104 resp. 58, Platin 81 resp. 150, Blei 42 resp. 9 u. s. w.).

2) H. Hertz, Verh. Berl. physik. Ges. 1882. p. 67 u. Verh. d. Ver. z. F. d. Gewerbfl. 1882. p. 441.

er die bisher stets zur Prüfung benutzte Spitze durch eine kugelförmige Endfläche oder, richtiger gesagt — da doch die Spitze nichts anderes als eine derartige Kugelfläche mit sehr kleinem Radius ist — er gibt ihr eine nicht sehr kleine, sonst beliebige, aber genau messbare Krümmung; zweitens lässt er dahingestellt, aus welchem Material die Spitze bestehe, derart, dass man hierfür, wenn man es für wünschenswerth erachtet, auch denjenigen Stoff wählen kann, aus welchem der zu untersuchende Körper besteht; das Ergebniss hängt alsdann überhaupt von keinem fremden Material ab; drittens endlich bringt er dem zu untersuchenden Körper keine Verletzung von bestimmtem Grade bei, sondern lässt ihn nur eben seine Elasticitätsgrenze erreichen. Hiernach lautet die Definition der Härte folgendermaassen: Die Härte ist die Elasticitätsgrenze eines Körpers bei Berührung einer ebenen Fläche desselben mit einer kugelförmigen Fläche eines anderen Körpers. Damit ist zugleich der Begriff der Härte eingereiht unter die übrigen analogen Begriffe, welche sich auf die Vorgänge des Zuges, der Biegung u. s. w. beziehen. Es kommt nun freilich darauf an, theoretisch zu ermitteln, wie sich bei der Berührung zweier Körper die Druck- und Oberflächenverhältnisse gestalten, da hiervon die Beanspruchung des Materials und somit die Lage der Elasticitätsgrenze abhängen wird. Durch die Lösung dieses Problems hat Hertz¹⁾ die Grundlage für exakte Härtemessung im Princip sichergestellt. Weniger erfolgreich war er bei seinen Versuchen, eine geeignete Methode ausfindig zu machen und wirkliche Härtemessungen vorzunehmen, sodass er sie sehr bald aufgab. Die einzigen von ihm ermittelten Zahlen beziehen sich auf Glas, und zwar erhielt er für die Härte desselben

durch Pressen einer harten Stahllinse gegen Spiegelglas .	135 kg/qmm
aus dem Zusammenstoss zweier Glaskugeln	150 „
durch Zusammenpressen zweier dünner Glasstäbe	180 „

Diese Zahlen sind allerdings erheblich verschieden, und es dürfte nach meinen Erfahrungen nicht zulässig sein, mehr als einen kleinen, etwa den dritten oder vierten Theil der

1) H. Hertz, Crelle's Journ. 92. p. 156. 1882.

Differenzen durch die vermuthliche Verschiedenheit der geprüften Glassorten zu erklären. Es bleiben also in der That Differenzen bestehen; auf ihre Erklärung kann jedoch hier um so weniger eingegangen werden, als die Zahl der Versuche im Verhältniss zur Mannigfaltigkeit der benutzten Körperperformen eine zu kleine ist und Angaben über die Dimensionen der Körper, sowie über das Detail der gemessenen Erscheinungen nicht gemacht sind.

§ 2. Theorie.

Die drucklose Berührung einer Ebene mit einer Kugelfläche findet in einem Punkte statt. Wird jetzt ein bestimmter Normaldruck ausgeübt, so verändern sich beide Flächen innerhalb eines gewissen Bereichs, die Ebene krümmt sich, die Kugelfläche plattet sich bis zu einem gewissen Grade ab, und damit geht der Berührungspunkt in eine beiden Körpern gemeinsame Fläche über. Diese Fläche heisst die Druckfläche; sie ist weder eben, noch von der Krümmung der Kugelfläche, ihre Krümmung liegt vielmehr zwischen beiden Werthen; wie gross sie ist, hängt nicht nur von der Krümmung der Kugelfläche, sondern auch von den Elasticitätsverhältnissen der beiden Körper ab; begrenzt endlich ist die Druckfläche durch eine Kreislinie.

Wird der ausgeübte Druck gesteigert, so nimmt die Druckfläche an Grösse zu, und der gesteigerte Druck theilt sich somit auf eine grössere Fläche. Nun hängt die Beanspruchung des Materiales offenbar nicht von dem ausgeübten Gesamtdruck, sondern von dem Druck auf die Flächeneinheit ab, und es kommt daher darauf an, wie sich diese letztere Grösse bei Steigerung des Gesamtdruckes verhält, resp. nach welchem Gesetze sie selbst wächst — denn dass auch der Druck pro Flächeneinheit wächst, folgt schon aus den bekanntesten Erfahrungsthatsachen. Nach welchem Gesetze der Einheitsdruck mit dem Gesamtdrucke zunehmen wird, hängt von dem Gesetze ab, nach welchem die Druckfläche mit dem Gesamtdrucke wächst. Die Theorie zeigt nun, dass der Radius der Druckfläche wie die Kubikwurzel aus dem Gesamtdruck wächst, also die Druckfläche selbst wie die $2/3$. Potenz desselben; so viel also geht durch

Vertheilung verloren, und der Einheitsdruck steigt nur wie die Kubikwurzel aus dem Gesamtdruck. Auch die Frage, wie sich der Gesamtdruck auf die Fläche vertheilt, wird von der Theorie beantwortet, und zwar dahin, dass der Druck zu einer bestimmten Zeit vom Mittelpunkte der Druckfläche aus, wo er am grössten ist, nach dem Rande hin, wo er Null ist, allmählich und zwar nach dem Gesetze $\sqrt{1-x^2}$ (x der Bruchtheil des Druckflächenradius, um welchen die betreffende Stelle vom Mittelpunkte absteht), abnimmt; der oben schlecht-hin als solcher bezeichnete Einheitsdruck hat also nur die Bedeutung eines Durchschnittswerthes, der im Mittelpunkt stattfindende Maximalwerth verhält sich zu ihm wie 3:2. Wächst nun der Gesamtdruck mehr und mehr, so wird auch der letztgenannte Maximaldruck immer grösser, und bei einem bestimmten Werthe desselben wird der eine der beiden Körper oder werden beide, falls sie aus demselben Stoffe bestehen, die Elasticitätsgrenze erreichen, was sich darin zeigen wird, dass bei einem plastischen Körper eine dauernde Deformation eintritt, also eine Deformation, die auch nach Aufhebung des Druckes bestehen bleibt, dass dagegen bei einem spröden Körper der Zusammenhang der Theile an gewissen Stellen, also durch einen Sprung, aufgehoben wird, *Dieser Grenzwert des im Mittelpunkte der Druckfläche in normaler Richtung herrschenden Einheitsdruckes ist nach der Definition von Hertz die Härte des betreffenden Körpers.* Ausser dem Normaldruck herrschen in jedem Punkte natürlich auch seitliche Drucke, und man kann dieselben wenigstens im grossen einigermassen verfolgen. Im Mittelpunkte der Druckfläche sind sie positiv, d. h. hier findet allseitige Compression des Materiales statt, woraus für unsere Frage hervorgeht, dass hier ein Sprung nicht zu erwarten ist. Wohl aber ist dies in der Nachbarschaft des Randes der Druckfläche der Fall, da hier der seitliche Druck negativ, d. h. vom Charakter eines Zuges ist. Da aus Symmetriegründen überdies die Kreisform folgt, so werden wir einen kreisförmigen, die Druckfläche umschliessenden Sprung erhalten.

Bisher wurde ein bestimmtes System zweier sich berührender Körper angenommen. Es entsteht jetzt die Frage, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn es durch ein anderes,

in irgend einer Weise von jenem abweichendes, ersetzt wird. Die Abweichung kann im wesentlichen nur zwei Punkte betreffen; es kann nämlich 1) die Kugelfläche eine andere Krümmung haben, und es können 2) die Körper aus Stoffen anderer Elasticität bestehen. Was den ersten Punkt betrifft, so zeigt die Theorie, dass bei sonst gleichen Umständen der Radius der Druckfläche der Kubikwurzel aus dem Krümmungsradius der Kugelfläche, also die Druckfläche selbst seiner $\frac{2}{3}$. Potenz direct proportional ist. Bei gleichem Gesamtdruck ist also der Einheitsdruck und folglich auch der Maximaldruck der Kubikwurzel aus dem Krümmungsradius proportional. Ist nun dieser Maximaldruck die maassgebende Grösse, so muss sein der Elasticitätsgrenze entsprechender Grenzwert unabhängig vom Krümmungsradius sein. Es muss also der Grenzwert des Gesamtdruckes dem Quadrate des Grenzzadius der Druckfläche proportional sein, oder, wenn man hierin mit Hülfe der obigen Beziehungen den Radius der Druckfläche durch Gesamtdruck und Krümmungsradius ausdrückt, es muss der Grenzwert des Gesamtdruckes mit dem Quadrate des Krümmungsradius wachsen. Auf den zweiten Punkt soll hier zunächst nicht näher eingegangen werden, es sei nur bemerkt, dass unter sonst gleichen Umständen die Grösse der Druckfläche von einer Combination der Elasticitätsconstanten der Stoffe abhängt; in dem hier vorerst ausschliesslich zu betrachtenden Falle, dass die beiden Körper aus dem gleichen Stoffe bestehen, wird diese Abhängigkeit natürlich eine besonders einfache.

Um die angeführten Gesetze in Formeln zu bringen, sollen folgende Bezeichnungen eingeführt werden. Es sei:

ρ der Krümmungsradius der Kugelfläche in Millimetern;

p der ausgeübte Druck in Kilogrammen;

P sein Grenzwert, d. h. sein Werth im Augenblicke des Eintrittes einer bleibenden Deformation;

p_1 der Einheitsdruck im Mittelpunkte der Druckfläche, also der Maximaldruck, in Kilogrammen pro Quadratmillimeter;

P_1 sein Grenzwert, also die „theoretische Härte“;

d der Durchmesser der Druckfläche in Millimetern (da

er in den Beobachtungen unmittelbar auftritt, ist er dem oben stets betrachteten Radius vorzuziehen);

D sein Grenzwert in Millimetern;

H die wahre Härte, die, wie sich zeigen wird, von der theoretischen in einer gewissen Hinsicht verschieden ist;

q zur Abkürzung der Quotient p/d^3 ;

Q sein Grenzwert;

f die Grösse der Druckfläche in Quadratmillimetern;

F ihr Grenzwert;

E der Elasticitätsmodul des Materiales in Kilogrammen pro Quadratmillimeter;

μ seine Elasticitätszahl, d. h. das Verhältniss der Quercorrection zur Längsdilatation;

E' zur Abkürzung der Quotient $E/(1 - \mu^2)$.

Schliesslich sollen eckige Klammern bedeuten, dass die eingeschlossene Grösse nicht in obigen absoluten Maassen, sondern in den zufälligen Beobachtungsmaassen ausgedrückt ist.

Hiernach ergeben sich folgende Formeln:

$$f = \frac{\pi}{4} d^2, \quad F = \frac{\pi}{4} D^2,$$

$$p_1 = \frac{3}{2} \frac{p}{f} = \frac{6}{\pi} \frac{p}{d^2}, \quad P_1 = \frac{3}{2} \frac{P}{F} = \frac{6}{\pi} \frac{P}{D^2},$$

für ein und dasselbe ρ und E' :

$$\frac{d}{\sqrt[3]{p}} = \text{const.}, \quad \text{also} \quad \frac{d^3}{p} = \text{const.}, \quad \text{also}$$

$$(1) \quad q = \text{const.},$$

ein constanter Werth, mit dem also auch der Grenzwert Q übereinstimmt. Folglich für gleiches ρ und E' : $p_1/\sqrt[3]{p} = \text{const.}$ Für verschiedene ρ , aber ein und dasselbe E' : $d/\sqrt[3]{p\rho} = \text{const.}$, also:

$$(2) \quad \rho q = \text{const.};$$

für verschiedene ρ und E' :

$$d = \sqrt[3]{\frac{12 p \rho}{E'}}, \quad D = \sqrt[3]{\frac{12 P \rho}{E'}};$$

für verschiedene ρ , aber gleiches E' :

$$(3) \quad P_1 = \text{const.}, \quad \text{also:} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{D^2} = \text{const.}, \\ \frac{P}{\varrho^2} = \text{const.}, \\ \frac{D}{\varrho} = \text{const.}; \end{array} \right.$$

drei Gleichungen, welche nur verschiedene Ausdrucksweisen einer und derselben Beziehung sind. Endlich für ein bestimmtes ϱ und E' die theoretische Härte:

$$(4) \quad P_1 = \frac{6}{\pi} \frac{P}{D^2} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{E'^2 P}{\varrho^2}} = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{P \varrho^2}$$

und nebenbei die Elasticitätsconstante E' :

$$(5) \quad E' = 12 \varrho q.$$

§ 3. Methode.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass man, um aus den Erscheinungen bei der Berührung einer ebenen und einer kugelförmigen Fläche gleichen Materiales die Härte desselben ableiten zu können, den Druck, unter welchem die Berührung stattfindet, bis zur Elasticitätsgrenze steigern, den Augenblick, in welchem diese erreicht ist, genau feststellen und in diesem Augenblicke zwei Grössen: den Gesamtdruck und den Durchmesser der Druckfläche messen muss. Die erste der Formeln (4) gibt dann die theoretische Härte. Für die Genauigkeit des Ergebnisses ist es offenbar misslich, dass man jede der beiden Grössen P und D nur einmal messen kann, und es erscheint wünschenswerth, wenigstens für die Grösse D — denn für P ist es augenscheinlich nicht möglich — hierin Wandel zu schaffen; dazu können die beiden anderen Formeln (4) Anwendung finden. Die eine von ihnen erfordert, ausser der Messung von P noch die Kenntniss von ϱ und E' ; während man nun ϱ als aus der Herstellung der Kugelfläche bekannt annehmen kann, würde man gezwungen sein, E' , also E und μ entweder aus den für den betreffenden Stoff vorliegenden Messungen zu entlehnen oder diese Messung an anderen Stücken desselben Materiales selbst vorzunehmen, beides wenig empfehlenswerthe Auskunftsmittel, da die Elasticitätsverhältnisse bekanntlich mit der kleinsten Verschiedenheit des Stoffes und selbst von individuellem

Stück zu Stück oft nicht unerheblich variiren. Dagegen ist die letzte der Formeln (4) in jeder dieser Hinsichten durchaus brauchbar; sie setzt nämlich ausser der Messung von P lediglich die Kenntniss von q voraus, die man sich, da bei zunehmendem Gesamtdruck q constant bleibt, aus einer grösseren Zahl von Messungen bei wachsendem p verschaffen kann, für die man also nicht auf die Messung des einzigen Grenzwertes beschränkt ist. Im Gegentheil, es kann sogar nur vortheilhaft sein, diesen Grenzwert Q , falls er von den übrigen Werthen abweichen sollte, nicht mit zur Bildung des Mittelwerthes von q zu benutzen, da in dem Augenblicke, wo man ihn beobachten kann, der Körper schon eine bleibende Deformation erfahren hat. Dass man auf diese Weise gezwungen wird, die Drucksteigerung nach und nach vorzunehmen, kommt nicht in Betracht, da ein solches Verfahren ohnehin geboten ist, wenn man nicht aus diesem oder jenem leicht ersichtlichen Grunde für den Grenzdruck einen zu grossen oder zu kleinen Werth zu finden, Gefahr laufen will.

Am einfachsten ist der Eintritt der Elasticitätsgrenze, wie schon erwähnt, bei spröden Körpern zu constatiren, und zwar durch das plötzliche Auftreten eines Sprunges; nur in seltenen Fällen bereitet dieselbe sich durch allmähliche Ausbildung einer Rille vor, und in diesen Fällen handelt es sich meist um Unregelmässigkeiten im Material oder um Abweichungen von dem Charakter der Sprödigkeit. Es wurden daher zunächst spröde Körper ins Auge gefasst und die Methode vorerst dem Umstande angepasst, dass fast alle spröden Körper, namentlich die Gläser und die meisten Krystalle, mehr oder weniger durchsichtig sind.

Der Körper mit kugelförmiger Fläche wird in Form einer planconcaven Linse von 1 bis 30 mm Krümmungsradius, der Körper mit ebener Fläche in Form einer planparallelen Platte von rund 11,6 mm freiem Durchmesser und 8 mm Dicke angewendet, also von einer im Vergleich zur Breite hinreichenden Dicke, um eine Durchbiegung der Platte als solcher auszuschliessen. Die Platte ist fest, die Linse frei aufgestellt; der Druck wird, durch Vermittelung eines Hebels, durch Gewichte erzeugt. Die Druckfläche und das Auftreten des Sprunges werden, um naheliegenden Einwän-

den zu begegnen, in unveränderter Drucklage von Platte und Linse beobachtet, und zwar, da es sich um sehr kleine Grössen handelt, mit einem Mikroskop, normal durch die Platte hindurch. Die Druckfläche erscheint dabei als ein dunkler, kreisförmiger Fleck, der ebenso wie die ihn umgebenden Ringe als Interferenzerscheinung aufzufassen ist; übrigens finden auch die Durchmesser dieser Ringe, wie sich zeigen wird, bei den Beobachtungen Verwerthung. Die Einzelheiten der Methode müssen an der Hand des Apparates besprochen werden.

§ 4. Apparat.

Der durch freundliche Vermittelung von Hrn. Abbe in dem hiesigen optischen Institute von Zeiss ausgeführte Apparat, bei dessen Construction meine hiesigen Fachgenossen, insbesondere aber Hr. Abbe selbst, mir mit werthvollen Rathschlägen zur Hand gingen, ist in der Figur in einem schematischen Schnitt mit Fortlassung nebensächlicher Dinge dargestellt. Er ist so gebaut, dass er genügende Festigkeit besitzt, um den grossen Drucken, denen er ausgesetzt ist, gewachsen zu sein; zugleich ist er zur möglichsten Vermeidung von Erschütterungen an einem Pfeiler eines Kellerzimmers mittelst starker Bänder montirt. Die gusseiserne Grundplatte $G G'$ hat T förmigen Querschnitt, 730 mm Länge, 75 mm Breite und der Länge nach einen centralen Schlitz. Der auf ihr aufgeschraubte Träger T enthält die Lager t für die Schneiden D , welche den Drehpunkt für den schmiedeisernen zweiarmigen Hebel HH' bilden. Der kürzere linke Schenkel H hat in 50 mm horizontalem Abstände von der Drehaxe eine ringförmige Erweiterung II' , deren conische Hohlung zur Aufnahme des die Linse L tragenden Zapfens Z dient. Von dem etwa zehnmal so langen rechten Hebelarm H' , der in der Schneide c endet, ist in der Figur ein längeres Stück weggelassen. Die Platte p aus dem zu untersuchenden Material befindet sich in der centralen Durchbohrung der oberen Platte oo' eines Trägers, welcher aus dieser, der unteren Platte u und einem Paar sie verbindender starker Säulen besteht, von denen in der Figur, da sie mit dem Linsenzapfen in einer Linie liegen, nur ein Stumpf s ange-

deutet ist. Die Platte oo' ist 16 mm stark, mit ihrer unteren Fläche schliesst diejenige der zu untersuchenden Platte p in einer Linie ab. Der ganze Kasten lässt sich in dem Schlitz der Grundplatte verschieben und mittelst der kräftigen Flügelschraube S_1 derart feststellen, dass ein gewünschter Punkt der Platte p genau über den höchsten Punkt der Linse L kommt. In ähnlicher Weise lässt sich das Mikroskop M verschieben und mittelst der Flügelschraube S_2 , sowie auf Grund der Form des Statives ebenfalls genau vertical über dem höchsten Punkte der Linse aufstellen. Die Linse L ist in den Zapfen Z eingekittet, die Platte p in die Platte oo' , in die sie genau passt, einfach eingesetzt, am Herausfallen wird sie durch zwei über ihren Rand geschobene Scharniere verhindert. Das Mikroskop enthält ein Ocularmikrometer m und empfängt seine Beleuchtung, da sie von unten wegen Behinderung durch Platte und Linse nicht möglich ist, von der Seite, und zwar durch eine Gasflamme F , deren Strahlen durch eine Oeffnung im Rohr auf ein rechtwinkeliges, nur dessen eine Hälfte einnehmendes Prisma n fallen, von hier nach unten und von dort wieder nach oben reflectirt werden, um endlich in der freien Hälfte des Rohres zum Auge des Beobachters zu gelangen. Der rechte Hebelarm H' kann mittelst der Schraube A in so hoher, und folglich der kurze Hebelarm H in so tiefer Stellung festgelegt werden, dass eine vorzeitige Berührung zwischen Linse und Platte ausgeschlossen ist. Wird A herabgelassen, so würde der lange Hebelarm bei weitem das Uebergewicht gewinnen, wenn dieses nicht durch den schmiedeeisernen Arm W mit dem Laufgewicht w ausgeglichen werden könnte; die Form von W war durch die Umstände geboten, ihre nachtheilige Wirkung auf die Empfindlichkeit des Hebels ist aber durch Hochlegung des letzten Armgliedes mit dem Laufgewicht w wieder aufgehoben. Letzteres wird so gestellt, dass zwischen Linse und Platte noch ein kleiner Zwischenraum bleibt, und alsdann durch Aufsetzen kleiner Ringe r auf den Stift q die Berührung eben hergestellt, was sich an der Verwandlung des bunten Interferenzcentrums in ein schwarzes zu erkennen gibt. Zur Wiederherstellung dieses Zustandes in jedem gewünschten Augenblicke und gleichzeitig zur Präcisirung des

Verlaufes der Versuche dient der am Ende der Grundplatte mittelst des Trägers U aufgeschraubte Hebel KK' . Das Gehänge R , an dessen Haken verschieden grosse Waagschalen angehängt werden können, hat nämlich die Form eines Rahmens, in dessen Innerem, in gewissem Abstände übereinander, das Lager e und die Schneide c' angebracht sind; wird nun durch Senkung der Schraube B der Hebelarm K gesenkt, also K' gehoben, so nimmt das an diesem Hebel angebrachte Lager e' die Schneide c' des Gehänges auf, hebt dieses somit in die Höhe und entlastet dadurch den Haupthebel HH' ; wird umgekehrt B hochgeschraubt, so senkt sich das Gehänge, die Schneide c nimmt e auf, und der Haupthebel wird belastet. Durch alle diese Einrichtungen wird es erreicht, dass im Laufe einer ganzen Versuchsreihe alle Stösse und plötzlichen Aenderungen ausgeschlossen bleiben, und es erfolgt die Belastung durch hinzugefügte Gewichte, durch Drehen der Schraube B und unter Mitwirkung der Federung des Hebelarms, in beliebig langsamer und allmählicher Weise. Im allgemeinen wurde hiernach vor jeder Steigerung des Druckes durch vollständige Entlastung die drucklose Berührung zwischen Linse und Platte wiederhergestellt (siehe jedoch weiter unten).

§ 5. Allgemeines über die Beobachtungen.

Der Gang einer normalen Versuchsreihe — vorbehaltlich späterhin eintretender Vereinfachungen — gestaltet sich folgendermaassen. Man reinigt Linse und Platte sorgfältig von Staub, Fettigkeit, Wasser u. s. w. und bringt alsdann jene in den Zapfenträger, diese in den Plattenkasten, in welchen man sie so fest wie möglich festschraubt. Man stellt die Schraube A so hoch, dass man den Plattenkasten ohne Gefahr der Berührung der Linsenkuppe über diese bringen kann, schiebt das Mikroskop darüber und sucht eine geeignete und den besonderen Zwecken der Versuchsreihe entsprechende Plattenstelle für die Berührung aus. In dieser Stellung zieht man S_1 fest an, alsdann, nachdem man durch Verschiebung des Mikroskops die Druckstelle möglichst in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht hat, auch S_2 . Die Schraube A hat man hierbei, da man sonst die Druckstelle

nicht sieht, schon mehrfach, aber am besten nur bis nahe zur Herstellung der Berührung, lüften müssen; jetzt lüftet man sie, bis die Berührung eben erfolgt; ist dies der Fall, ehe der Hebel frei schwebt, so ist das ein Zeichen dafür, dass die lange Seite zu schwer ist, und man muss *w* weiter hinaus schieben, bis schliesslich, eventuell unter Auflage eines kleinen Ringes auf *q*, bei freiem Hebel eben Berührung eintritt; man kann hier bis auf 1 g Genauigkeit gelangen — viel mehr, als später von Bedeutung sein wird. Nun beginnt man mit der Belastung und benutzt als erste solche das Gebänge *R*, indem man die bisher möglichst tief stehende Schraube *B* hebt, bis zwischen *e* und *c* Berührung eintritt, und dann ganz langsam noch weiter, bis die Uebertragung der Last *R* von *KK'* auf *HH'*, die infolge der Federung allmählich erfolgt, beendet ist; man kann dabei *B* so langsam drehen, dass das im Mikroskop beobachtete Wachsthum des Fleckes ein kaum merkliches ist, der Substanz also gestattet ist, ganz langsam in den Zwangszustand überzugehen. Fürchtet man, dass die 227 g, welche das Gebänge wiegt, als erste Etappe schon zu viel seien, so hängt man kleinere Gewichte mittelst einer Schnur an. Hat man den Fleckdurchmesser gemessen, so befreit man den Haupthebel wieder vom Gebänge, um nun die Waagschale an dasselbe anzuhängen, und, nach erfolgter Belastung des Haupthebels, wieder *d* zu messen. So setzt man dies fort, fügt schliesslich, wenn man Grund zu der Annahme hat, dass man der Grenze nahe sei, nur noch kleine Gewichte hinzu, und erhält schliesslich, wenn der Sprung eingetreten ist, die Grössen *P* und *D*. Diese Methode hat den Vortheil, dass man in Ruhe und ohne weitere Vorsicht Gewichte auflegen kann, ohne dass diese Manipulationen die Druckstelle beeinflussen; sie hat freilich das Eigenthümliche, dass man, ehe man zu den Endwerthen gelangt, Platte und Linse mehrfach den Cyclus: Zwangszustand — natürlicher Zustand, hin und her durchlaufen lässt. Es wurden daher auch einige Reihen mit stetig wachsender, nie unterbrochener Belastung ausgeführt, dabei aber die Gewichte ganz sacht aufgesetzt, anfangs noch gestützt und ihre Last erst nach und nach auf die Waagschale übertragen; in der Nähe der Grenze wurde überdies Sand,

welcher ganz behutsam aufgeschüttet wurde, als Zusatzgewicht benutzt. Dabei zeigte sich nun, dass zwar eine Reihe von Einzelheiten anders ausfiel, dass Endziel der vorliegenden Untersuchung aber nicht alterirt wurde. Ganz unzulässig ist es dagegen, und zwar auch schon im Anfang der Reihe, d. h. bei kleinen Drucken, die Belastung rasch herzustellen, d. h. die Schraube *B* rasch zu drehen; der Sprung tritt dann, erklärlich genug, stets zu früh ein, und zuweilen um ein beträchtliches.

Ausser den zusammengehörigen Werthen von *p* und *d*, *P* und *D*, wurden meist noch einige andere Grössen beobachtet, theils zu Correctionszwecken (s. w. u.), theils für spätere Betrachtungen. So namentlich die Durchmesser der Newton'schen Ringe und der Durchmesser des Sprunges. In Bezug auf letzteren sei hier, indem die weitere Untersuchung einer besonderen Mittheilung vorbehalten wird, nur angeführt, dass er — bei isotropen Stoffen — in der That kreisförmig, mit der Druckfläche concentrisch, aber mit ihrem Rande nicht zusammenfallend ist, sondern diesen in einem bestimmten Gesetzmässigkeiten unterworfenen Abstände umgibt, während er bei Krystallen eine Gestalt hat, welche zwischen einem Kreise und einem Polygon (Sechseck, Rhombus, Dreieck u. s. w.) die Mitte hält.

Hinsichtlich der Genauigkeit, mit der sich die Messungen ausführen lassen, ist nur in Bezug auf den Durchmesser des Flecks etwas hinzuzufügen. Es zeigte sich, dass der Fleck am deutlichsten wurde bei schwacher Beleuchtung, weil dann die Flamme klein und die störende Reflexion von der oberen Plattenfläche gering ausfiel. Im übrigen ist die Schärfe des Fleckrandes in verschiedenen Fällen und selbst bei demselben Fleck zuweilen an verschiedenen Stellen eine sehr verschiedene, aber meist ausreichend, um 0,1 Scalentheil noch gut schätzen zu können.

Schliesslich sei zur öconomischen Seite der Versuche noch bemerkt, dass man mit jeder Linse und jeder Platte zahlreiche Messungen, wie solche behufs Gewinnung von Mittelwerthen nothwendig sind, ausführen kann, mit jener, weil sie (s. w. u.) meist unversehrt bleibt, mit dieser, weil sie Raum für 30—40 Sprünge auf jeder Seite darbietet; zur

Festlegung der einzelnen Versuche ist es dabei gut, die augenblicklich nicht benutzte Seite in unschädlicher Weise mit einem Coordinatennetz zu versehen. Es ist überraschend, wie wenig sich die Sprünge gegenseitig beeinflussen, selbst wenn sie sehr nahe bei einander liegen; ja, es wurden sogar zuweilen bei sich umschliessenden oder schneidenden Sprüngen ganz brauchbare (aber natürlich weiterhin nicht benutzte) Werthe erhalten. Eine Anschauung von diesen Verhältnissen gibt die den freien Theil einer Platte darstellende Fig. 2; obwohl ihr bereits 28, je nach der erzeugenden Linse verschieden grosse Sprünge beigebracht sind, bietet sie doch, wie man sieht, noch Raum für weitere Versuche.

§ 6. Constanten und Fehlerquellen.

Die zunächst zu ermittelnden Constanten des Apparats sind der Werth eines Theiles des Ocularmikrometers und das Verhältniss der Hebelarme. Jener wurde durch Vergleichung mit einem Objectmaassstab ermittelt und zwar am genauesten schliesslich in der Weise, dass eine Glasplatte, in deren Unterseite Zehntelmillimeter eingeritzt waren, in der Lage *P* beobachtet wurde. Es fand sich:

$$27 \text{ sc} = 1 \text{ mm},$$

mit einer gleich zu besprechenden Abweichung am Rande. Das Verhältniss der Hebelarme hätte bei der Gestalt des Hebels auf directem Wege nur ungenau ermittelt werden können; es wurde daher an die Stelle des Linsenzapfens *Z* ein Zapfen mit einer Spitze gebracht, auf diese eine kräftige Wagschale, die unter die Grundplatte herunterhing, gebracht und mit den aufgelegten Gewichten ins Gleichgewicht mit einer kleineren an das Gehänge *R* gehängten Wagschale nebst Gewichten gebracht. Es ergab sich auf diese Weise die Verhältnisszahl:

$$v = 9,8$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,01$, d. h. etwa $\frac{1}{1000}$ des Werthes. Hiernach sind alle im Mikroskop gemessenen Längen mit 27 zu dividiren, und aus dem beobachteten Gewicht, in dem natürlich das Gewicht von Gehänge und Wagschale mit enthalten ist, ergibt sich der wirkliche Druck zwischen Linse und Platte durch Multiplication mit 9,8.

Die dritte Constante ist die für verschiedene Reihen

verschiedene Linsenkrümmung. Eigene Messungen wurden hier nicht ausgeführt; vielmehr begnügte man sich, ausser den Werthen der Radien selbst auch die vermuthlichen Fehlergrenzen an der die Herstellung der Linsen leitenden Stelle zu ermitteln, und diese Fehlergrenzen gingen nie über das Maximum von 0,1 mm hinaus, waren aber bei den stärker gewölbten Linsen noch beträchtlich kleiner.

Eine wichtige Frage ist ferner die, ob der im Mikroskop beobachtete schwarze Fleck seiner Grösse nach die Druckfläche unmittelbar wiedergibt, oder ob, und eventuell welche Correctionen vorerst noch vorzunehmen sind. Es sind hier vier Correctionen denkbar:

1) Wegen des Umstandes, dass eine fast vollständige Auslöschung des Lichtes bekanntlich nicht nur in der Berührungsfläche von Platte und Linse, sondern noch darüber hinaus bis zu der Stelle stattfindet, wo der verticale Abstand beider etwa $\frac{1}{6}$ Wellenlänge (je nach der Beleuchtung subjectiv etwas mehr oder weniger) beträgt, der Fleck also um so viel grösser erscheint, als die wirkliche Druckfläche. Man könnte diese Correction aus der durch die Drucktheorie gegebenen Gestalt der Linse in allgemeiner und auf jeden einzelnen Fall anwendbarer Weise berechnen, und es ist das in der That geschehen; einfacher und von gewissen, hier nicht näher zu erörternden Annahmen in geringerem Grade abhängig ist aber das Verfahren, welches auf der Erwägung beruht, dass der erste, den schwarzen Fleck umgebende dunkle Ring sich da befindet, wo der verticale Abstand von Linse und Platte eine halbe Wellenlänge beträgt. Nun kann man, da die Druckfläche relativ sehr klein ist, die Krümmung vernachlässigen und erhält also das Ergebniss, dass die abzuziehende Correction $\frac{1}{3}$ des Abstandes des ersten Ringes vom Fleckrande, wohlverstanden vom wahren Fleckrande beträgt; von dem der Beobachtung zugänglichen Abstände ϵ des Ringes vom scheinbaren Fleckrande beträgt sie hiernach die Hälfte von ϵ , und da diese Correction zu beiden Seiten des Durchmessers stattzufinden hat, muss man von d gerade ϵ abziehen. Hiernach, sowie unter Berücksichtigung einiger weiterer Umstände, kann man sich für einen bestimmten Stoff eine Tabelle der Correctionen als Functionen von

Druck und Linsenkrümmung herstellen; man kann sich aber auch eine für alle Stoffe näherungsweise geltende Tabelle verschaffen, wenn man als Variable Linsenkrümmung und Fleckgrösse einführt; diese Tabelle (die Fleckgrössen in Scalentheilen, die Correctionen in Zehntel Scalentheilen) sei hier wiedergegeben:

	$q = 1$	3	4	5	10	12	15	30
$d =$								
5	1	3	4	4	6	7	8	12
10		2	2	3	4	5	6	10
15		1	1	2	3	4	6	9
20			1	2	3	3	5	8
25				1	2	3	4	7
30				1	2	2	3	6
35					1	2	3	5

2) Wegen der astigmatischen Verzerrung des durch die Planplatte beobachteten Bildes. Es genüge hier die Bemerkung, dass bei der Kleinheit des Gesichtswinkels der betreffende Fehler über $\frac{1}{1000}$ des Werthes nicht hinausgeht, ausser wenn, was nie geschehen ist, an der äussersten Peripherie des Gesichtsfeldes beobachtet wird.

3) Wegen des Umstandes, dass der Fleck nicht die gekrümmte Druckfläche selbst, sondern ihre ebene Projection wiedergibt; auch dieser Fehler ist verschwindend klein, da selbst bei den kleinsten zur Anwendung gelangten Linsen und den stärksten Drucken der Grössenunterschied beider Flächen unter $\frac{2}{1000}$ bleibt.

4) Wegen der etwaigen Wirkung der durch den Druck deformirten Platte als Planconcavlinse. Eine solche Wirkung würde stattfinden, wenn das beobachtete Object um eine in Betracht kommende Strecke hinter der Concavfläche läge, was denkbar wäre, da dieses Object, d. h. die Peripherie des Flecks, nach dem Obigen an einer Stelle liegt, wo Platte und Linse sich nicht mehr berühren, und da keine Angaben darüber vorliegen, wo eigentlich in einem Falle wie der hier behandelte, die Interferenzerscheinung ihren Sitz hat. Durch verschiedene Beobachtungen, sowie durch eine Grenzrechnung, stellte sich aber heraus, dass diese Fehlerquelle die vorerwähnten an Einfluss nicht oder doch nicht wesentlich übertrifft.

§ 7. Prüfung der Theorie.

Als Material für die Versuche dienten drei von der hiesigen Glasschmelze Schott und Gen. herrührende Glassorten, von denen Sorte I als ziemlich weich, II als von mittlerer Härte, III als ziemlich hart bezeichnet wurde; gerade in Anbetracht des Umstandes, dass es sich hierbei um drei Sorten eines und desselben Materials handelte, also nur verhältnissmässig geringe Härteunterschiede zu erwarten waren, mussten diese Versuche zugleich auch über die Empfindlichkeit der Methode entscheiden. Als viertes Material diente senkrecht zur Axe geschnittener Bergkrystall (Quarz), und zwar ebenso, wie bei den Glassorten in der Weise, dass Linse und Platte von einem einzigen Stück des Materials herrühren. Auf optischem Wege überzeugte man sich davon, dass die Abweichung der schliesslich benutzten Gläser von der Isotropie, sowie die Abweichung der Quarzplatten von der gewünschten Richtung nur eine sehr geringfügige war; wäre es nicht der Fall gewesen, so hätte sich das übrigens auch in der Lage und Gestalt der Sprünge offenbaren müssen, wie dies bei einigen, eigens zu diesem Zwecke angestellten, hier aber nicht näher zu besprechenden Versuchen in der That der Fall war. Noch muss eine Frage beantwortet werden, die dem Leser sich unwillkürlich aufgedrängt haben wird, die Frage, ob und in wie weit es denn erlaubt sei, ein krystallisches Material zu wählen, während doch die Theorie nur für isotrope Körper gilt. Letzteres ist richtig; jedoch ist zu beachten, dass z. B. in der ersten der Formeln (4) lediglich der Zahlenfactor unrichtig sein könnte; erweisen sich die Beziehungen (1) und (2) empirisch als für die betreffenden Krystallkörper erfüllt, so wird auch in der letzten Formel (4) nur der Zahlenfactor zweifelhaft sein können, und auch diese Ungewissheit wird man durch Prüfung der Beziehungen (3) und der zweiten Formel (4), sowie unter Zuhülfenahme bekannter Werthe von E' auf ein sehr geringes Maass zurückführen können, zumal schon aus der Bedeutung des Zahlenfactors sich ergibt, dass er in enge Grenzen eingeschlossen ist. Dazu kommt folgende Erwägung. Hertz hat seine Theorie nicht bloß für den Fall kreisförmiger Druckflächen, sondern auch für denjenigen elliptischer Druck-

flächen entworfen, und auch in diesem allgemeinen Falle wird der in Rede stehende Zahlenfactor $\frac{3}{2}$. Hat also die geometrische Verschiedenheit der Richtungen auf ihn keinen Einfluss, so wird man annehmen dürfen, dass auch die elastische Asymmetrie ihn nicht haben wird — eine Betrachtung, die sich freilich nur auf die beiden in die Plattenebene fallenden Richtungen, nicht aber auch auf die Tiefendimension erstreckt. Immerhin muss zugegeben werden, dass die Genauigkeit der Resultate für Krystalle vielleicht nicht ganz so gross sein wird, wie für isotrope Stoffe. In qualitativer Hinsicht zeigt sich der Gegensatz zwischen isotropen Stoffen und Krystallen in sehr auffälliger Weise; während nämlich bei ersteren Druckfläche wie Sprung kreisförmig sind, ist beim Bergkrystall zwar die Druckfläche ebenfalls ein Kreis, der Sprung aber hat eine Form, welche zwischen derjenigen eines Kreises und der eines regulären Sechsecks liegt — eine Erscheinung, deren Verfolgung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben muss. Als Krümmungsradien wurden in den verschiedenen Fällen solche von 1, 3, 4, 5, 10, 12, 15, 30 mm benutzt, der erst- und der letztgenannte Werth jedoch nur zu gewissen Versuchen (s. w. u.), da zu kleine Linsen wegen der Kleinheit der zu messenden Erscheinung zu grosse deshalb sich als ungünstig erweisen, weil alsdann die exact punktförmige Berührung zwischen Platte und Linse nicht stets mit Sicherheit hergestellt werden kann, die Belastung über die dem Apparat zuträgliche Grenze hinaus gesteigert werden muss und bei der Grösse der Sprünge eine Platte nur für wenige Versuche Raum bietet.

Die ersten Messungen mussten den Zweck haben, die Theorie zu prüfen, also im wesentlichen zu untersuchen, ob und in wie weit die obigen Formeln (1), (2) und (3) Bestätigung finden. Erst dann konnte dazu übergegangen werden, mittelst der Formeln (4) und (5) die Grössen P_1 und E' zu messen.¹⁾

1) In Bezug auf sämtliche folgenden Zahlenangaben ist zu bemerken, dass dieselben zum Theil von den in den Göttinger Nachrichten mitgetheilten um kleine Beträge abweichen; es rührt das theils von experimentellen Ergänzungen, theils von rechnerischen Correctionen her, die inzwischen eintreten zu lassen sich Gelegenheit fand.

1) Zur Prüfung der Formel (1) $q = \text{const}$, also $p/d^3 = \text{const}$ wurden mit jedem Material zahlreiche Versuchsreihen unter wachsender Belastung ausgeführt. Hier genüge die Angabe einiger, weder besonders günstig, noch besonders ungünstig ausgewählter Beispiele.

Glas II. $\rho = 10$			Quarz. $\rho = 12$.		
$[p]$	$[d]$	1000 $[q]$	$[p]$	$[d]$	1000 $[q]$
227	8,9	321	754	12,4	396
354	10,5	306	1254	15,0	371
554	12,1	313	1677	17,0	342
754	18,5	307	2677	19,8	356
954	14,6	306	3177	20,5	369
1354	16,4	307	3677	21,8	368
1554	17,1	311	4390	23,0	359
1677	18,0	288	4800	23,7	361
1925	18,7	294	4887	23,9	357
3177	22,1	294	Glas III. $\rho = 4$.		
3225	22,2	295	854	10,0	854
3725	23,4	291	1154	11,0	866
4547	24,6	306	1754	12,6	877
			2454	14,3	876
			2479	14,4	866

Wie man sieht, ist q in der dritten Reihe durchaus, in den beiden ersten Reihen in erster Annäherung constant; bei genauerem Zusehen zeigt sich, von den unregelmässigen Schwankungen abgesehen, bei den beiden ersten Reihen eine geringfügige Abnahme, welche sich z. B. darin ausspricht, dass in der einen Tabelle das Mittel der sieben ersten Zahlen 310, das der sechs letzten 295, in der anderen Tabelle das Mittel der fünf ersten Zahlen 367, das der vier letzten 361 ist — eine Abnahme, welche, nach Formel (5) auf eine schwache Abnahme von E' , also auf eine Abnahme entweder des Elasticitätsmoduls E oder der Elasticitätszahl μ mit wachsendem Drucke hinweist, also durchaus plausibel ist. Da sie meist sehr unbedeutend ist, in vielen Reihen aber sogar überhaupt nicht auftritt, soll sie hier nicht weiter verfolgt, sondern, der Theorie entsprechend, q als constant betrachtet werden. Fasst man demgemäss sämtliche Schwankungen von q in einer Reihe als unregelmässige auf und berechnet hiernach Mittelwerth und wahrscheinlichen Fehler, so findet man in den drei obigen Beispielen:

$$[q] = 0,3028 \pm 0,0016, \quad [q] = 0,3643 \pm 0,0031;$$

$$[q] = 0,868 \pm 0,003,$$

der wahrscheinliche Fehler beträgt also in den auf Glas bezüglichen Reihen nur etwa $\frac{1}{2}$ Proc., in der auf Quarz bezüglichen immer noch weniger als 1 Proc.

Um diesen Fehler noch weiter zu verringern, wurde jede Versuchsreihe unter Veränderung der Druckstelle mehrmals wiederholt. Die hierbei für verschiedene Plattenstellen oder für verschiedene Linsen von gleichem Material und Krümmungsradius sich ergebenden Werthe von q weichen nun zwar zum Theil stärker von einander ab, als nach obigem zu erwarten wäre, und es ist daher zu schliessen, dass diese Stellen wirklich etwas verschiedene Elasticität besitzen; die Differenzen und die wahrscheinlichen Fehler der Hauptmittel sind jedoch, wie man sieht, überraschend klein.

a) Glas I.

$q = 1$	\pm	$q = 4$	\pm	$q = 12$	\pm
468	—	122,1	2,7	39,4	0,2
429	—	110,6	1,1	38,8	0,3
502	—	115,7	1,3	38,7	0,3
454	—	117,7	2,6	40,0	0,1
429	—	—	—	—	—
442	—	—	—	—	—
505	—	—	—	—	—
448	—	—	—	—	—
455	—	—	—	—	—
455	—	—	—	—	—
476	—	—	—	—	—
456	—	—	—	—	—
482	—	—	—	—	—
449	—	—	—	—	—
476	—	—	—	—	—
463	4	116,5	1,6	39,1	0,25

b) Glas II.

$q = 3$	\pm	$q = 5$	\pm	$q = 10$	\pm	$q = 15$	\pm
202,6	1,9	118,9	1,0	58,5	1,5	36,7	0,9
196,3	3,4	111,6	3,0	57,2	1,3	37,3	0,4
190,6	2,8	112,2	3,1	58,5	—	39,0	1,6
195,7	4,7	115,0	2,6	59,7	1,5	39,2	0,7
196,3	1,9	111,3	1,5	59,3	0,9	—	—
—	—	116,0	2,4	59,7	—	—	—
—	—	112,7	3,8	56,6	2,2	—	—
—	—	117,1	0,7	55,3	1,1	—	—
—	—	120,0	0,9	56,0	1,3	—	—
195,4	1,2	114,9	0,7	58,3	0,4	38,3	0,4

c) Glas III.

$q = 4$	\pm	$q = 12$	\pm	$q = 80$	\pm
160	—	52,2	—	22,0	0,1
167	—	53,1	—	21,7	0,0
151	—	52,8	—	21,7	0,1
168	—	53,1	—	21,6	0,1
167	—	53,6	—	21,9	0,1
162	—	—	—	22,2	0,1
162,5	1,7	53,0	0,2	21,85	0,05

d) Quarz.

$q = 1$	\pm	$q = 4$	\pm	$q = 12$	\pm
823	—	218	—	70,5	—
848	—	208	—	69,2	—
853	—	215	—	71,9	—
854	—	210	—	67,3	—
854	—	210	—	70,7	—
—	—	—	—	71,5	—
—	—	—	—	70,9	—
—	—	—	—	69,8	—
—	—	—	—	70,5	—
—	—	—	—	72,0	—
846	4	212,2	1,2	70,4	0,9

3) Dass auch die Gl. (2) der Theorie erfüllt ist, also $qg = \text{const.}$, zeigen folgende Angaben:

a) Glas I.

q	1	4	12
q	463	116,5	39,1
qg	463	466	469

$$\left. \begin{array}{l} q \\ qg \end{array} \right\} qg = 466 \pm 1$$

b) Glas II.

q	3	5	10	15
q	195,4	114,9	58,3	38,3
qg	586	575	583	575

$$\left. \begin{array}{l} q \\ qg \end{array} \right\} qg = 580 \pm 2$$

c) Glas III.

q	4	12	30
q	162,5	53,0	21,8
qg	650	636	654

$$\left. \begin{array}{l} q \\ qg \end{array} \right\} qg = 647 \pm 4$$

d) Quarz.

q	1	4	12
q	846	212,2	70,4
qg	846	849	845

$$\left. \begin{array}{l} q \\ qg \end{array} \right\} qg = 847 \pm 1$$

3) Es bleibt nun noch übrig, die Gleichungen (3) zu prüfen. Was zunächst die für den Grenzdruck P selbst erhaltenen Zahlen betrifft, so schwankten diese in den verschiedenen Fällen zwischen 4 und 140 kg. gingen also, zumal in Anbetracht der sehr kleinen Druckflächen, auf die sie sich vertheilten, bis zu unerwarteter Höhe hinauf. Bei den verschiedenen, unter gleichen Umständen, d. h. bei gleichem Material und gleicher Linsenkrümmung ausgeführten Reihen variirt P recht beträchtlich, wie folgendes, freilich zu den ungünstigeren gehörende Beispiel zeigt, wo der wahrscheinliche Fehler des Mittels $3\frac{1}{2}$ Proc. beträgt.

Glas III, $\rho = 4$.

P	17,2	24,3	18,1	24,1	21,2	19,2	18,2
D	0,47	0,53	0,50	0,50	0,49	0,48	0,48

Mittelwerth von P : $20,3 \pm 0,7$.

Allein es ist zu beachten, 1) dass dem grösseren P im allgemeinen auch das grössere D , also auch das kleinere q entspricht, wodurch der grössere Theil der Schwankungen ausgeglichen wird, 2) dass in der Endformel P nur unter der Cubikwurzel vorkommt, alle Fehler sich also auf den dritten Theil reduciren.

Dagegen zeigt sich bei Anwendung verschiedener Linsenkrümmungen ein völlig unerwartetes Resultat. Die Gleichungen (3) sind nicht erfüllt, und zwar auch nicht näherungsweise; wohl aber lassen sich andere Beziehungen aufstellen, die sich mit grosser Genauigkeit als erfüllt erweisen. So ergab beispielsweise die Glassorte II:

q	3	5	10	15
$P : D^3$	81,7	67,0	56,6	49,8
$P : q^3$	1,64	0,96	0,50	0,32
$D : q$	0,142	0,119	0,094	0,080

Alle drei Verhältnisse nehmen also, statt constant zu sein, mit wachsendem q ganz beträchtlich ab.

Das will sagen: *Der Druck auf die Flächeneinheit, bei welchem ein Sprung in der Platte eintritt, ist bei gleichem Material nicht unter allen Umständen derselbe, sondern er ist desto grösser, je gekrümmter die drückende Linse oder je kleiner die Druckfläche ist.* Eine andere Formulirung ist die, dass der Gesamtdruck, bei welchem der Sprung eintritt, nicht dem Quadrat des Krümmungsradius proportional ist, eine dritte die, dass der Durchmesser der Druckfläche beim Eintritt des Sprunges nicht dem Krümmungsradius selbst proportional ist, sondern dass beide Grössen langsamer wachsen. Ein Blick auf die obige Tabelle zeigt nun sofort, dass die Zahlen der zweiten Horizontalreihe fallen, wie die q wachsen, und ähnlich einfache Wahrnehmungen lassen die anderen Reihen zu. Hiernach ergibt sich, dass die von der Theorie geforderten drei Be-

ziehungen durch die folgenden der Beobachtung entsprechenden zu ersetzen sind:

- 1) P proportional nicht mit D^2 , sondern mit $D^{3/2}$,
- 2) P " " " " ρ^2 , " " ρ ,
- 3) Nicht D , sondern $D^{3/2}$ proportional mit ρ .

In wie weit dies der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung.

ρ	3	5	10	15	Mittel
$P : D^{3/2}$	58,4	52,0	54,8	54,5	53,7 $\pm 0,4$
$P : \rho$	4,93	4,78	5,04	4,80	4,89 $\pm 0,04$
$D^{3/2} : \rho$	0,092	0,092	0,092	0,088	0,091 $\pm 0,001$

Die wahrscheinlichen Fehler betragen also sämmtlich nur 1 Proc.

Für die drei anderen Stoffe fanden sich die Beziehungen zwar ebenfalls erfüllt, jedoch, da hier zunächst nur je zwei Werthe von ρ (4 und 12 mm) vorlagen, mit geringerer beweisender Kraft. Es wurde daher aus zweien dieser Stoffe, dem weichsten Glase (I) und dem Bergkrystall, noch je eine Linse mit einem dritten Radius hergestellt, für dessen Wahl einmal der Wunsch maassgebend war, dem Begriff der Spitze näher zu kommen, also einen recht kleinen Radius zu nehmen, andererseits die Erwägung, dass, wenn der Grenzwert des Einheitsdruckes vom Linsenradius abhängt, derjenige Werth eine besondere absolute Bedeutung haben wird, welcher dem Werth $\rho = 1$ entspricht. Bei den Versuchen mit diesen stark gekrümmten Linsen traten nun zwar, wie zu erwarten war (s. oben), etwas grössere Unregelmässigkeiten als bei den anderen auf, das Gesammtergebniss aber ist und bleibt die volle Bestätigung der obigen Beziehung:

Glas I.

Theoretisch constante Verhältnisse.

ρ	1	4	12
$P : D^2$	111,1	71,0	48,1
$P : \rho^2$	6,37	1,65	0,53
$D : \rho$	0,240	0,153	0,103

In Wahrheit constante Verhältnisse.

ϱ	1	4	12	Mittel
$P : D^{1/2}$	54,4	55,4	53,5	54,4 $\pm 0,3$
$P : \varrho$	6,37	6,59	6,35	6,44 $\pm 0,5$
$D^{1/2} : \varrho$	0,117	0,119	0,119	0,118 $\pm 0,001$

Bergkrystall.

Theoretisch constante Verhältnisse.

ϱ	1	4	12
$P : D^2$	149,8	95,2	66,9
$P : \varrho^2$	5,05	1,31	0,42
$D : \varrho$	0,183	0,118	0,079

In Wahrheit constante Verhältnisse.

ϱ	1	4	12	Mittel
$P : D^{1/2}$	64,8	65,8	65,2	65,1 $\pm 0,3$
$P : \varrho$	5,05	5,22	5,05	5,11 $\pm 0,04$
$D^{1/2} : \varrho$	0,0786	0,0793	0,0775	0,0785 $\pm 0,0004$

Auch hier betragen die wahrscheinlichen Fehler nur $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc.

Hiernach ergibt sich, dass auch die nach der letzten der Formeln (4) berechnete Hertz'sche Härte P_1 für verschiedene ϱ verschieden ausfällt, dass man dagegen gleiche Zahlen erhält, wenn man jedes so gefundene P_1 entweder mit \sqrt{D} , oder, was einfacher ist, mit $\sqrt[3]{\varrho}$ multiplicirt.

Somit ist die Thatsache constatirt, dass die Erfahrung zwar in allen übrigen Punkten die Theorie mit überraschender Genauigkeit bestätigt, in dem letzten und wichtigsten Punkte aber von ihr ganz erheblich, und zwar nach bestimmtem Gesetze abweicht. Diese Thatsache fordert zu erneuter Betrachtung der Voraussetzungen jener Theorie auf.

1) Diese Theorie macht u. A. die Voraussetzung, dass die Druckfläche klein sei im Vergleich zur Kugelfläche, und es kann zweifelhaft erscheinen, ob diese Forderung der Theorie bei obigen Versuchen erfüllt ist. Nun steigt allerdings das Verhältniss R (Grenzradius der Druckfläche) : ϱ (Linsenradius) bis zum Werthe 1:11, also zu einem Verhält-

nisse, welches an sich gewiss nicht mehr als sehr klein zu betrachten ist; aber schliesslich kommt es lediglich darauf an, ob dieses Verhältniss so gross ist, dass die in der Theorie darauf basirten Annahmen, betreffend Druckrichtung, Druckcomponenten, Krümmung und Grösse der Druckfläche, nicht mehr erfüllt sind. Das ist aber, wie zum Theil schon aus den obigen Andeutungen hervorgeht, und sich noch eingehender zeigen liesse, nicht der Fall; die Abweichungen liegen vielmehr innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche oder fallen höchstens ein klein wenig aus ihnen heraus. Es zeigt sich dies auch in der Constanz von q bei steigendem Druck, die gerade bei demjenigen der drei oben gegebenen Beispiele am schärfsten hervortritt, in welchem ρ am kleinsten ist.

2) Nach der Theorie kann es ferner — obwohl eine nähere Betrachtung hierfür Anhaltspunkte gibt (s. unten) — befremden, dass der Sprung die Druckfläche in einem gewissen Abstände umgibt, und man könnte den Vorschlag machen, bei der Berechnung der obigen Verhältnisse statt der D einmal die Sprungdurchmesser zu benutzen; das gefundene empirische Gesetz bleibt dann aber unverändert bestehen.

3) Dass es nicht die relativ zu beträchtliche Grösse der Druckfläche ist, welche die Abweichungen hervorbringt, ergibt sich am besten daraus, dass alsdann die Abweichungen desto kleiner werden müssten, je günstiger, d. h. je kleiner das Verhältniss $R:\rho$ wird; das ist aber nicht der Fall, sie sind vielmehr einheitlich durch die obigen Beziehungen bestimmt; und z. B. für Glas III werden die Verhältnisse $P:D^3$ noch für $\rho = 4$ und $\rho = 12$ kolossal verschieden, nämlich 83,9 und 56,4, obgleich hier das Verhältniss $R:\rho$ nur noch 1:16, resp. 1:28 ist. Um es aber noch weiter zu verkleinern, wurde von diesem Glase eine sehr flache Linse von $\rho = 30$ mm hergestellt; für sie fand sich $R:\rho$ wie 1:38, und es müsste sich daher für $P:D^3$ ein mit dem für $\rho = 12$ gefundenen übereinstimmender oder höchstens wenig von ihm abweichender Werth ergeben, wenn jener Standpunkt richtig wäre; es findet sich aber 39,6 gegen 56,4, also ein wiederum

ganz wesentlich kleinerer Werth, während das Verhältniss $P:D^{1/2}$ wieder denselben Werth annimmt.

4) Uebrigens ist zu beachten, dass die Werthe von $P:D^2$ für verschiedene Stoffe in einem von ρ ganz unabhängigen Verhältnisse zu einander stehen, nämlich für die untersuchten Stoffe in dem Verhältniss:

Glas I	Glas II	Glas III	Bergkrystall
100	: 105	: 118	: 135.

Die Gewinnung von relativen Härtezahlen ist also von den berührten Verhältnissen gänzlich unabhängig, und für die praktische Anwendung ist hiermit schon ein wesentlicher Fortschritt erzielt.

5) Wie es kommt, dass die absoluten Werthe der Härte eine so starke Abhängigkeit vom Krümmungsradius zeigen, dafür kann ich Beweisendes vorläufig nicht anführen, und ich gebe zu, dass dies eine principielle Lücke in der Lösung des Problems lässt. Ich möchte aber zwei auf die Ausfüllung derselben bezügliche Vermuthungen nicht unerwähnt lassen. Die eine derselben ist folgende. Infolge der experimentell gefundenen Beziehungen liefert die letzte der Formeln (4) bei Benutzung verschiedener Linsen sehr verschiedene Werthe für P_1 , also, wenn P_1 die Härte ist, für die Härte der betreffenden Platte. Da dies keinen Sinn hat, ist entweder die Definition der Härte zu verwerfen, oder es muss eine der Voraussetzungen, unter denen die Formel (4) anwendbar ist, nicht erfüllt sein. Dazu gehört namentlich die, dass Platte und Linse aus gleichem Stoff bestehen, also insbesondere auch gleich hart sind; ist dies nicht der Fall, so muss man entweder nach einer complicirteren Formel aus der bekannten Härte des einen Körpers die des anderen auf Grund der Beobachtungen berechnen, oder man erhält, wenn man sich mit der Formel (4) begnügt, nur eine gewisse mittlere Härte von Platte und Linse. Nun bestanden zwar bei den hier behandelten Messungen Platte und Linse stets aus demselben Stoff, aber es ist sehr wohl denkbar, dass die Härte eines Körpers ausser von seinem Material auch von seiner Oberflächenkrümmung abhängt, und zwar offenbar in dem Sinne, dass die Härte desto grösser ist, je stärker die Krümmung ist. Eine experimentelle Bestätigung dieser Auf-

fassung gibt der Umstand, dass bei richtiger und *exacter* Versuchsanordnung es immer die Platte ist, welche springt, und nicht die Linse. Je gekrümmter also die benutzte Linse ist, desto härter würde sie hiernach sein, und desto grösser würde auch die nach (4) gefundene mittlere Härte von Platte und Linse sich ergeben, wie es thatsächlich der Fall ist. Die Härte einer Linse würde sich hiernach durch eine Formel von der Gestalt:

$$H = a + \frac{b}{\rho}$$

darstellen, a würde hierin die Härte einer ebenen Fläche desselben Materials, also gewissermaassen die „Eigenhärte“ des Materials, b dagegen die von der Krümmung abhängige „Oberflächenhärte“ sein, also genau dem entsprechen, was man bei Flüssigkeiten „Oberflächenspannung“ nennt.¹⁾

Die zweite der erwähnten Vermuthungen läuft auf eine Modification der Hertz'schen Definition der Härte hinaus. Die nach ihr die Härte charakterisirende Grösse hat drei Kennzeichen, sie ist nämlich 1) ein Druck, sie hat 2) normale Richtung (Z_n), und sie bezieht sich 3) auf den Mittelpunkt der Druckfläche. Gegen alle drei Punkte lassen sich Einwände erheben. Da nämlich bei spröden Körpern die charakteristische Erscheinung ein Sprung, also eine Trennung der Theile ist, so wird die unmittelbare Ursache nicht ein Druck, sondern ein Zug sein; da der Sprung von der Oberfläche ($z = 0$), wenn auch nicht senkrecht, so doch unter steilem Winkel ins Innere geht, so wird nicht Z_n , sondern ein schiefer Druck, annähernd sogar ein lateraler Druck (X_n) in Betracht kommen; da endlich der Sprung den Rand der Druckfläche umgibt, so ist der Werth von X_n an dieser Stelle einzuführen. Leider scheint dies bei der Complication der Formeln kaum durchführbar zu sein; aber so viel lässt sich erkennen, dass X_n seinen grössten negativen Werth in der That etwas ausserhalb der Druckfläche erreicht, und

1) Eine andere Analogie ist die mit der Zugfestigkeit von Eisen-
drähten, welche nach Baumeister (Wied. Ann. 18. p. 578. 1883) desto
grösser ist, je kleiner die Dicke des Drahtes ist, und zwar, wie ich finde,
nach dem dem hier gefundenen gleichen Gesetze $F = \text{const.} / \sqrt[3]{d}$.

ferner, dass dieser Maximalzug in anderer Weise von der Linsenkrümmung abhängen wird wie der Normaldruck, da letzterer offenbar von der Krümmung in beiden Dimensionen, jener aber nur von der Krümmung in einer Dimension beeinflusst wird; wenn also auch das Experiment für dasselbe Material je nach der Linsenkrümmung verschiedene Werthe von $(Z_s)_{\max.}$ liefert, so ist doch damit sehr wohl vereinbar, dass diesen verschiedenen Werthen ein und derselbe Werth von $(X_s)_{\max.}$ entspricht. Vielleicht noch anschaulicher wird man sich das Gesagte vorstellen, wenn man bedenkt, dass der Maximaldruck auf die Druckfläche in dieser *Fläche* selbst ohne sichtbare Wirkung bleibt, diese Wirkung dagegen sich radial ausbreitet und in der Sprunglinie zum sichtbaren Ausdruck gelangt; man wird es dann verständlich finden, dass man, um gleiche Zahlen zu erhalten, P nicht mit D^2 (Fläche), sondern mit einer geringeren Potenz von D dividiren muss.

§ 8. Zahlenwerthe für Härte und Elasticität.

Die zuletzt angestellten Betrachtungen lehren zwar, dass die theoretische Seite der Frage noch weiterer Ausführung bedarf, die Lösung des Härteproblems selbst wird jedoch hierdurch kaum beeinträchtigt. Denn einmal war, wie bereits bemerkt, die Erlangung relativer Härtezahlen schon vor jenen Betrachtungen gesichert, sodann erhalten die Zahlen für einen bestimmten Fall ohne weiteres absolute Bedeutung, nämlich für den Fall, dass die drückende Linse den Krümmungsradius Eins hat, drittens und letztes aber wird die absolute Bedeutung der Zahlen sogar eine ganz allgemeine durch die Erwägung, dass, wenn die Multiplication der Hertz'schen Härte mit $\sqrt[3]{\rho}$ für ein bestimmtes Material eine unter allen Umständen gleiche Zahl liefert, diese Zahl selbst dann als die absolute Härte des Materials bezeichnet werden darf, wenn ihre mechanische Bedeutung nicht vollständig oder mit Sicherheit bekannt ist — eine Einschränkung, welche auch noch fortfällt, sobald es gelingt, für die Existenz einer besonderen Oberflächenhärte auf anderem Wege den Beweis zu erbringen, den Maximalzug als Function der Linsenkrümmung zu berechnen und das combinirte Ergebniss beider

Punkte exact darzustellen. In diesem Sinne darf die Grösse $P_1 \sqrt[3]{\rho}$ als absolute Härte bezeichnet, also:

$$H = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{P \rho q^2}$$

gesetzt werden.

Um ein Bild von den Schwankungen der gefundenen Härtezahlen zu geben, seien hier beispielsweise für zwei Versuchsreihen die — übrigens durchweg berechneten — Einzelwerthe angeführt.

Glas II. $\rho = 10$.

$$H = \begin{array}{cccc} 220 & 230 & 222 & 218 \\ 234 & 236 & 222 & 232 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccc} 220 & 230 & 222 & 218 \\ 234 & 236 & 222 & 232 \end{array}} \right\} 227 \pm 2$$

Bergkrystall. $\rho = 1$.

$$H = \begin{array}{ccc} 298 & 281 & 299 \\ 298 & 285 & 290 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} 298 & 281 & 299 \\ 298 & 285 & 290 \end{array}} \right\} 292 \pm 2$$

Schliesslich erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten

Mittelwerthe der absoluten Härte.

Stoff	$\rho =$								Hauptmittel
	1	3	4	5	10	12	15	30	
Glas I	212	—	215	—	—	214	—	—	214 ± 1
" II	—	228	—	222	227	—	223	—	226 ± 2
" III	—	—	244	—	—	237	—	236	239 ± 2
Bergkrystall } senkr. z. Axe }	292	—	298	—	—	293	—	—	295 ± 2

Diese Zahlen weisen zunächst die Reihenfolge auf, welche nach den erwähnten Angaben über die Glassorten, sowie nach der Stellung von Glas und Quarz in der Härtescala (Glas 4 bis 6, Quarz 7) zu erwarten war. Sie zeigen ferner eine für ein bisher noch nicht bearbeitetes Gebiet sehr befriedigende Genauigkeit von etwa 1 Proc., und es liegen z. B. selbst die extremsten, für benachbarte Glassorten gefundenen Werthe noch weit genug auseinander. Dass die Zahl für Quarz nicht noch erheblicher, als sie es thut, die Zahlen für Glas übertrifft, darf bei der nahen Verwandtschaft dieser Stoffe nicht Wunder nehmen, und es sei hier die vorläufige Notiz hinzugefügt, dass, wie einige Vorversuche er-

kennen lassen, parallel zur Axe liegende Quarzflächen sogar überhaupt nicht härter sind, als mittelhartes Glas.

Da die Härte nach unserer Definition nichts anderes ist, als eine bestimmte Art von Festigkeit, so liegt es nahe, die gefundenen Werthe mit anderen Arten von Festigkeit zu vergleichen. Für Glas ist dies, dank den Versuchen von v. Kowalski¹⁾, möglich; ich stelle daher die von ihm für thüringisches Glas gefundenen Werthe mit dem Mittelwerthe meiner Härtezahlen zusammen:

Festigkeit des Glases in kg/qmm.

Einseitiger Zug	8,8
Biegung	8,8
Torsion	10,1
Compression	87,7
Härte	226

Wie man sieht, ist die Festigkeit gegen Biegung ebenso gross wie diejenige gegen Zug, dagegen ist die Festigkeit gegen Torsion etwas grösser, die gegen Compression viermal und endlich die Härte 26 mal so gross.

Es bleibt noch übrig, nach Formel (5) die Elasticitätsconstante E' und daraus, wenn möglich, den Modul E zu bestimmen. Für E' erhält man ohne weiteres folgende Werthe:

Stoff	Glas I	Glas II	Glas III	Bergkrystall
E'	5592	6960	7764	10164
W. Fehler	± 15	± 24	± 45	± 18

Die Constante E' setzt sich nun freilich aus den beiden Constanten E und μ zusammen, und diese kann man einzeln bekanntlich erst durch Combination zweier Messungen, z. B. Längsdehnung und Quercontraction oder Biegung und Torsion, ermitteln; infolge der eigenthümlichen Bedeutung von E' kann man jedoch auch ohne eine weitere Messung wenigstens ungefähre Werthe von E selbst angeben. Es ist dies dem Umstande zu verdanken, dass μ in der Form $(1 - \mu^2)$ in E' enthalten ist, diese Function von μ aber nur sehr wenig sich

1) v. Kowalski, Unt. üb. d. Festigkeit d. Glases. Leipzig (Göttingen) 1889. Wied. Ann. 36. p. 307. 1889. — Aeltere, die Zugfestigkeit betreffende Zahlen von Wertheim sind beträchtlich kleiner.

ändert, wenn für μ selbst die äussersten experimentell gefundenen Werthe eingesetzt werden.

Nach den Versuchen von Cornu¹⁾, Everett²⁾, Voigt³⁾, Cantone⁴⁾ und v. Kowalski⁵⁾ liegt nämlich für Glas μ zwischen den Werthen 0,208 und 0,264, und diesen Extremen entsprechen für $(1 - \mu^2)$ die Werthe 0,957 und 0,930; ferner wird der Mittelwerth und der wahrscheinliche Fehler von μ bei Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Messungen:

$$\mu = 0,225 \pm 0,008$$

und entsprechend:

$$1 - \mu^2 = 0,949 \pm 0,003.$$

Man würde also einen Fehler von nur $\frac{1}{3}$ Proc. zu erwarten haben, wenn nicht zu bedenken wäre, dass dieser Werth von μ nur für kleine Deformationen gilt, während er nach den Betrachtungen von Röntgen⁶⁾ u. A. für grössere Deformationen kleiner ist; bei incompressibeln Körpern, bei denen für kleine Deformationen $\mu = 0,5$ ist, ist diese Abnahme sogar sehr beträchtlich; in unserem Falle wird sie viel unbedeutender sein; nach der Analogie kann man annehmen, dass man zu setzen hat:

$$1 - \mu^2 = 0,97 \pm 0,01,$$

wodurch der wahrscheinliche Fehler allerdings auf rund 1 Proc. gestiegen ist. Hiernach erhält man die Moduln der Glassorten, indem man die E' um 3 Proc. verkleinert; es wird also:

Stoff	Glas I	Glas II	Glas III
E	5424	6751	7531

Die Elasticität verschiedener Glassorten ist hiernach eine recht erheblich verschiedene, und es ist daher bei der bisherigen Unbestimmtheit der Charakteristik der Glassorten eine eingehende Vergleichung mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen nicht möglich. Dass sich je-

1) Cornu, Compt. rend. 69. p. 333. 1869.

2) Everett, Phil. Trans. 1867. p. 139.

3) Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

4) Cantone, Rend. Acc. Linc. 4. p. 220 u. 292. 1888.

5) v. Kowalski, l. c. p. 15.

6) Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876.

doch obige Zahlen mit den übrigen zwischen denselben Grenzen halten, zeigt folgende, auch an sich interessante Zusammenstellung:

Glassorte	Beobachter	<i>E</i>
Weiches Glas	Auerbach	5424
Krystallglas, bleihaltig	Wertheim ¹⁾	5477
Grünliches Glas	Voigt ²⁾	6480
Thüringer Glas	v. Kowalski ³⁾	6702
Mittelhartes Glas	Auerbach	6751
Krystallglas	Wertheim	6890
Spiegelglas	Pscheidl ⁴⁾	6920
"	Wertheim	7015
" , weiss, rheinisch	Voigt	7358
Fürther Glas	Pscheidl	7427
Belgisches Glas	"	7493
Hartes Glas	Auerbach	7531
Böhmisches Glas	Pscheidl	7550
Fensterglas	Wertheim	7917

Es wird beabsichtigt, demnächst für eine grössere Anzahl genau charakterisirter Glassorten die Bestimmung von Elasticität und Härte systematisch durchzuführen.

Für Bergkrystall hat die Grösse μ selbst keine Bedeutung; der Factor aber, mit welchem man E' multipliciren muss, um den Werth des Moduls in der Axenrichtung E_0 zu erhalten, ist hier mit Rücksicht auf das elastische Verhalten und die Härte dieses Materials jedenfalls noch näher an Eins gelegen, sodass der Fehler, den man begeht, wenn man geradezu $E_0 = E'$, also:

$$E_0 = 10164$$

setzt, jedenfalls innerhalb 2 Proc. bleiben wird. In der That ist dieser Werth gegenüber dem Voigt'schen (10304) nur um reichlich 1 Proc. kleiner — eine Differenz, welche in Anbetracht der so verschiedenen Ableitung schon an sich nicht sonderlich gross erscheinen wird, zum Theil aber vermuthlich sich dadurch erklärt, dass die Beanspruchung hier eine viel grössere ist als bei Voigt.

1) Wertheim u. Chevandier, Compt. rend. 20. p. 1637. 1845.

2) Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

3) v. Kowalski, l. c. p. 10.

4) Pscheidl, Wien. Ber. 79. p. 114. 1877; 86. p. 115. 1882.

Von Interesse ist schliesslich noch eine *Vergleichung der Härten mit den Elasticitätsmoduln*. Wie man erkennt, ist von den untersuchten Stoffen der elastischere zwar auch der härtere, aber die Härte nimmt weniger stark zu als die Elasticität; drückt man H in Procenten von E aus, so erhält man daher die abnehmenden Zahlen:

Glas I	Glas II	Glas III	Bergkrystall
3,9	3,3	3,2	2,9

Es macht sich das bei den Beobachtungen in charakteristischer und überraschender Weise geltend; während man nämlich hätte erwarten sollen, dass man bei dem härteren Stoffe einen stärkeren Gesamtdruck würde ausüben müssen, muss man dies im allgemeinen gerade bei dem weicheren thun, weil hier die Druckfläche sehr gross wird, also ein hoher Gesamtdruck erforderlich ist, um selbst nur einen mässigen Einheitsdruck zu erzielen.

Jena, Februar 1891.

V. *Untersuchungen von Amalgamen; von J. Schumann.*

(Inaugural-Dissertation mit Kürzungen.)

In der Absicht, die bei der Bildung von Amalgamen auftretenden Wärmetönungen zu bestimmen, und so in das Wesen dieser Körper eine nähere Einsicht zu gewinnen, habe ich eine Reihe fester Amalgame verschiedener Metalle zumeist nach den in Gmelin-Kraut's und Graham-Otto-Michaelis' Handbüchern der Chemie angegebenen Methoden hergestellt und dieselben in Säuren zu lösen versucht. Dieser Process nahm jedoch gewöhnlich so lange Zeit in Anspruch, dass die hierbei stattfindenden Wärmeabgaben an die Umgebung nicht mehr in Rechnung gezogen werden konnten; daher gelang es mir nicht, irgendwie genaue Resultate zu erhalten. Hingegen bemerkte ich, dass die zur Untersuchung bestimmten Amalgame im Laufe der Zeit Veränderungen erfuhren, welche bei den meisten zu einer Krystallbildung führten, während einzelne Amalgame auch von sonst schwer oxydirbaren Metallen an der Luft in Metalloxyde und Quecksilber zerfielen. Um festzustellen, ob diese Erscheinung eine zufällige oder für alle Amalgame gemeinschaftliche sei, wurden von den meisten Metallen Amalgame hergestellt und deren Verhalten unter verschiedenen Umständen beobachtet. Mit einzelnen Amalgamen wurden noch genaue dilatometrische Messungen vorgenommen, welche die Volumenänderungen derselben bei verschiedenen Temperaturen erkennen lassen, sowie eine genauere Einsicht in deren Schmelzungs- und Erstarrungsverhältnisse gewähren. Das Resultat dieser nach-

stehend aufgeführten Versuche gibt einerseits eine Erklärung der complicirten Erscheinungen, welche bei der Untersuchung der Amalgame stets beobachtet wurden, andererseits lässt es einen enantiotropen¹⁾ Charakter dieser Körper vermuthen und dürfte deshalb einen Beitrag zur Erkenntniss der molecularen Structur der Amalgame liefern.

I. Bildung und Eigenschaften der festen Amalgame.

Aluminium.

Zur Herstellung von Aluminiumamalgam verrieb ich nach Böttger 1 Theil Blattaluminium mit 3 Theilen Quecksilberoxyd unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser. Es bildet sich hierbei unter heftiger Wärme- und Gasentwicklung Amalgam; dasselbe überzieht sich jedoch sofort an der Luft mit Würzchen weisser Thonerde.

Aluminiumamalgam erhielt ich auch, indem ich nach Angabe Tissier's Aluminiumblech, welches in Kalilauge getaucht war, mit Quecksilber verrieb.

Baille und Féry²⁾ beschreiben ein Aluminiumamalgam, welches krystallisirt und auch bei höherer Temperatur noch das Quecksilber festhält.

Aluminiumamalgam zersetzt Wasser mit Heftigkeit.

Antimon.

Nach Rudolphi erhält man Antimonamalgam, wenn man 2 Theile Antimon mit wenig Salzsäure und 1 Theil Quecksilber verreibt. Ich erhielt bei Zusatz von Salzsäure Antimonamalgam auf diese Weise in jedem Verhältnisse, wenn ich die Reibschale in siedendes Wasser stellte. Sehr leicht gewann ich ein dickflüssiges, bleiähnliches Antimonamalgam in jedem gewünschten Verhältnisse durch Zusammenreiben von angefeuchtem Antimonpulver mit weichem Natriumamalgam. Dasselbe gab ausgepresst eine graue, weiche, wenig cohärente

1) Enantiotrop nennt Lehmann die Modificationen eines Körpers, welche durch umkehrbare Umwandlungen infolge Aenderungen der Temperatur charakterisirt sind.

2) Baille und Féry, Ann. de chim. et de phys. (6) 17. p. 246. 1889.

Masse mit metallischem Glanze und hielt sich ruhig an der Luft aufbewahrt unverändert, zerfiel jedoch in ein feines Pulver und Quecksilber, wenn es lange in Luft oder Wasser gerieben wurde.

Ein auf diese Weise hergestelltes 56,6 proc. Amalgam hatte das specifische Gewicht $s = 7,17$, während sich das aus den Componenten berechnete zu $s = 8,9$ ergibt.

Auch durch Electrolyse stellte ich Antimonamalgam dar. Es wurde zu diesem Zwecke ein grosses Becherglas mit einer wässerigen Lösung von Antimonchlorid gefüllt und in dasselbe ein Schälchen mit Quecksilber gestellt. Dieses wurde als Kathode einer Batterie von vier Daniellelementen benützt, indem eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, in welche unten ein Platindraht eingeschmolzen war, die Verbindung desselben mit dem negativen Pole der Batterie bildete. Als Anode wurde hierbei Platin benützt. Nach zwei Tagen war die Lösung in Antimonoxychlorür umgewandelt und zu einer butterartigen Masse erstarrt. Das Quecksilber an der Kathode war mit einer mehr als 1 mm dicken Schicht eines spröden krystallinischen Metalles überzogen, welche auf der dem Quecksilber abgewandten Seite genau die Farbe des Antimons zeigte, während die untere Seite das hellglänzende Aussehen des Quecksilbers hatte. Eine chemische Analyse ergab, dass auch die oberen Theile ziemlich bedeutende Mengen Quecksilber enthielten.

Durch Einbringen von 6 proc. Zinkamalgam in eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid erhielt ich gleichfalls Antimonamalgam, aber nur in äusserst geringer Menge. Zudem war dieses noch mit vielen anderen Körpern vermischt, indem sich auch Antimonpulver, Antimonoxychlorür und Quecksilber niederschlug und dabei Zinksalz in Lösung ging.

Baryum.

Um Baryumamalgam zu erhalten, habe ich 1 proc. Natriumamalgam in eine erhitzte Chlorbaryumlösung gebracht. Das so gewonnene Amalgam bildete in sämlichem Leder ausgepresst eine plastische silberhelle glänzende Masse, welche im Laufe der Zeit mit den Fingern gedrückt sich mehr und

mehr körnig anfühlte und sich nach geraumer Zeit in eine sehr harte krystallinische Masse und in ein flüssiges Amalgam umwandelte.

Der Versuch, Baryumamalgam durch Einbringen von 6 proc. Zinkamalgam in eine wässrige Lösung von Chlorbaryum zu gewinnen, gelang nicht. Jedoch erhielt ich nach Bunsen's¹⁾ Methode Baryumamalgam. Nach dieser wurde Chlorbaryum mit etwas salzsäurehaltigem Wasser zu einem Brei angertührt und in einen Kohlentiegel, der als Anode benutzt wurde, gebracht. Dieser wurde während der Electrolyse, bei welcher ein Platindraht die Kathode bildete, in ein Bad siedenden Wassers gestellt, und hierbei schied sich Baryumamalgam in festen, krystallinischen, silberweissen Krusten ab. Letzteres zersetzte sich jedoch an feuchter Luft bald unter bedeutender Erhitzung und Bildung von Barythydrat bez. Baryumcarbonat.

Blei.

Bleiamalgam gewann ich durch Electrolyse von Bleinitratlösung. Das so gebildete Amalgam zeigte krystallinisches Gefüge und erstreckte sich von der Kathode bis zur Anode, welch' letztere von einer dicken Schicht von Bleisuperoxyd überzogen wurde.

Am bequemsten stellte ich Bleiamalgam dadurch her, dass ich geschmolzenes Blei in erhitztes Quecksilber goss und die Mischung tüchtig umrührte.

Hg₂Pb, welches auf diese Weise hergestellt wurde, fing bei 125° C. an zu erstarren, mit abnehmender Temperatur wurde eine immer grössere Menge fest, eine kleine Quantität flüssigen Amalgams konnte jedoch noch nach Abkühlung auf 30° C. durch Klopfen abgeschieden werden. Das nun vollständig erstarrte Amalgam war 14 Tage später in ein flüssiges und ein krystallisiertes Amalgam umgewandelt, welches letztere nach starker Pressung nahezu die Zusammensetzung HgPb zeigte. Dieses Amalgam enthielt auch nach langedauernder starker Erhitzung noch Spuren von Quecksilber, was auf eine besonders feste Verbindung schliessen lässt.

1) Bunsen, Pogg. Ann. 91. p. 619. 1854.

Direct gebildetes Amalgam von der Zusammensetzung HgPb zerfiel nicht.

Mazotto¹⁾ hat Bleiamalgam dadurch gebildet, dass er die beiden Componenten auf gleiche Temperatur erhitzte, bei welcher auch das Blei geschmolzen war und dieselben in einander fliessen liess. Er beobachtete bei der Bildung Wärmeabsorption.

Cadmium.

Cadmium verbindet sich schon in der Kälte mit Quecksilber.

Ich stellte Cadmiumamalgam durch Lösen von Cadmium in erwärmtem Quecksilber oder durch Zusammenschmelzen der beiden Componenten dar. Die so erhaltenen Amalgame zeigten nach ihrer Erstarrung ausnahmslos krystallinische Structur und enthielten viel Luft absorbirt. Nach Stromeier²⁾ erhält man, wenn Quecksilber vollständig mit Cadmium gesättigt wird, ein hartes brüchiges, silberweisses, in Octaedern anschliessendes Amalgam, das nach der Formel CdHg_2 zusammengesetzt ist, bei 75°C. schmilzt und schwerer ist als Quecksilber.

Mir ist es nicht gelungen, dieses Amalgam herzustellen. Ich habe in einer Schale, welche in ein siedendes Wasserbad gestellt war, Cadmium bis zur Sättigung gelöst und erhielt so ein in feinen Nadeln krystallisirtes Amalgam. Das specifische Gewicht desselben wurde nach sorgfältiger Entfernung aller Luftblasen aus dem Innern $s = 12,55$, wenn die Luftblasen dagegen nur von der Oberfläche durch Abbürsten entfernt waren, $s = 12,05$ gefunden. Wurde dasselbe langsam erwärmt, so fing es zwischen 70° und 80° an, weich zu werden, bei 90° war es breiig, bei 95° geschmolzen und dünnflüssig. Abgekühlt war das Amalgam noch bei 70° eine weiche, feinkörnige Masse.

Ein Cadmiumamalgam, welches in einer verticalen Röhre geschmolzen und hierauf vollkommen ruhig zur Abkühlung gebracht war, zeigte gleich nach seiner Erstarrung mehrere

1) Mazotto, Rend. R. Ist. Lomb. 18. p. 19. 1884.

2) Michaelis, Anorg. Chemie 3. p. 1157.

verschieden krystallisirte Schichten. Im Verlaufe der Zeit verschoben sich die Grenzflächen derselben; einzelne Schichten nahmen an Ausdehnung zu, während andere verschwanden und in die Form der benachbarten Schicht übergingen. Nach mehreren Wochen war diese Verschiedenheit verschwunden und in der Röhre befand sich nur noch festes Amalgam von ein und derselben Structur sowie eine geringe Menge flüssigen Amalgams.

Eisen.

Eisenamalgam gewann ich dadurch, dass ich angefeuchtetes Eisenpulver mit weichem Natriumamalgam verrührte und die erhaltene Masse sorgfältig mit Wasser auswusch. Auch durch Electrolyse einer Lösung von Eisenvitriol erhielt ich Eisenamalgam und zwar je nach der Dauer des Stromes flüssig oder fest. In gleicher Weise gelang es mir auch, solches nach Böttger's¹⁾ Methode herzustellen, indem ich 2 Theile krystallisirtes Quecksilberchlorid mit 1 Theil Limatura martis innig zusammenrieb und unter stetem Umrühren 2 Theile kalten Wassers hinzufügte, wobei das Ganze in heftiges Sieden gerieth. Hierbei bildet sich Eisenchlorür, Calomel und etwas Eisenamalgam. Fügt man nun in dem Augenblicke, wo die heftige Erhitzung beginnt, noch einige Tropfen Quecksilber hinzu, so entsteht noch mehr Eisenamalgam, das vollkommen rein ist.

Eisenamalgam ist stark magnetisch und krystallinisch. Wird dasselbe gerieben oder erhitzt, so zerfällt es schnell in ein schwarzes Pulver und in Quecksilber; wird es ruhig in atmosphärischer Luft aufbewahrt, so vollzieht sich dieser Zerfall gleichfalls, aber erst in ca. 24 Stunden. Sobald dagegen das Amalgam mit Oel benetzt wird, hält es sich an der Luft ohne Veränderung. Amalgam, welches in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasröhre eingeschmolzen war, bedeckte sich nur an der Oberfläche mit schwarzem Pulver; Eisenamalgam in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre eingeschmolzen behielt unverändert seine silberglänzende Oberfläche.

Der Zerfall ist also eine Folge der Einwirkung des Sauerstoffs.

1) Böttger, Pogg. Ann. 101. p. 10. 1857.

Kalium.

Kaliumamalgam erhielt ich durch Eindrücken von Kaliumstückchen in Quecksilber. Die Amalgambildung vollzieht sich unter einer intensiven Feuererscheinung, wobei man sich gegen das Spritzen von Theilchen und die Quecksilberdämpfe dadurch schützen muss, dass man den Tiegel mit einem Schirm zudeckt und durch diesen das Pistill steckt. Ausserdem erhielt ich Kaliumamalgam, indem ich Quecksilber in geschmolzenes Kalium eingoss, ferner auch durch Electrolyse von Kalilauge, sowie noch durch Einbringen von Natriumamalgam in Kalilauge, wobei die Alkalimetalle nach längerer Zeit ihre Stellen auswechseln.

Kaliumamalgam wird schon bei sehr geringem Gehalte an Kalium fest und zeigt je nach seiner Zusammensetzung verschiedene Krystallformen und verschiedene Härtegrade.¹⁾

Kobalt.

Um Kobaltamalgam herzustellen, brachte ich 1 Proc. Natriumamalgam in eine concentrirte Lösung von Kobaltchlorür, hierbei schied sich Kobaltoxydulhydrat aus, wobei die Flüssigkeit zu einem violetten Brei wurde. Nach 4 Wochen fand sich neben silberglänzendem, dickflüssigen Amalgame auch sehr hartes, krystallisirtes von dunkler Farbe. Letzteres wurde vom Magneten stark angezogen, hielt sich, auch wenn es gerieben wurde, unverändert an der Luft, zersetzte, wenn auch langsam Wasser und war im Quecksilber unlöslich. Das flüssige Amalgam, welches sich in seiner Begleitung fand, zersetzte gleichfalls Wasser, zerfiel aber an der Luft aufbewahrt um so schneller in schwarzes Pulver und Quecksilber, je stärker es ausgepresst wurde und zeigte sich, wie zu erwarten um so weniger magnetisch, je mehr es Quecksilber enthielt. Ein unter Luftabschluss aufbewahrtes Kobaltamalgam war Wochen lang eine breiige Masse, welche sich beim Zerdrücken mit dem Finger vollkommen weich anfühlte. Nach längerer Zeit fühlte sich

1) Weitere Untersuchungen von Merz und Weith, Berichte der chemischen Gesellsch. in Berlin. 14. p. 1438. 1881 und Berthelot, Beibl. 3. p. 590. 1879.

die Masse körnig an und nach monatelangem ruhigen Stehenlassen bildeten sich unter Ausscheidung von Quecksilber deutlich sichtbare Krystalle. Kobaltamalgam gewann ich ferner noch dadurch, dass ich eine wässrige Kobaltchloridlösung über Zinkamalgam von der Zusammensetzung 1 Theil Zn auf 6 Theile Hg goss und die Flüssigkeit jedes Mal wieder erneuerte, so oft sie entfärbt war. Nach einigen Wochen hatte sich das Zinkamalgam in zinkhaltiges Kobaltamalgam verwandelt, aus welchem das Zink schliesslich durch gelindes Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wurde.

Schliesslich erhielt ich noch Kobaltamalgam durch Electrolyse einer Kobaltchloridlösung mit einem von 4 Daniell-elementen gelieferten Strom, wobei Quecksilber als Kathode und Platin als Anode benutzt wurde. Das auf diese Weise in 48 Stunden gewonnene Amalgam war silberweiss, fest und brüchig; 295 mg hiervon im Wasserstoffstrome erhitzt hinterliessen 24 mg Kobalt, woraus sich eine Zusammensetzung $\text{Co}_3\text{Hg}_{10}$ ergibt. Nach 24 Stunden war dasselbe in ein schwarzes Pulver von Kobaltoxyd und in Quecksilber zerfallen, während es bei Luftabschluss beständig war.

Kupfer.

Kupferamalgam erhielt ich dadurch, dass ich 1 Proc. Natriumamalgam in Kupfervitriollösung brachte und die gewonnene Masse sorgfältig auswusch.

Ferner gelang es mir durch Electrolyse von Kupfervitriollösung Kupferamalgam und zwar in weissen verästelten Krystallen herzustellen.

Dagegen konnte ich weder nach der Methode von Lewis durch Zusammenreiben von Grünspan und Quecksilber, noch nach der von Boyle durch Zusammenreiben von 2 Theilen Quecksilber, 2,5 Theilen Grünspan und 1 Theil Kochsalz mit etwas erwärmtem Essig Kupferamalgam erhalten.

Am bequemsten erhielt ich solches dadurch, dass ich in ein grosses Becherglas Kupfervitriollösung und reines Quecksilber goss und in letzteres ein Stück Eisenblech stellte. Das hierbei gefällte Kupfer verbindet sich mit dem Quecksilber zu Kupferamalgam. Wird die Kupferlösung jedes Mal erneuert, so oft das Kupfer ausgeschieden ist, so erhält man ein sehr

kupferreiches Amalgam. Dasselbe muss dann noch tüchtig ausgewaschen und von Eisenvitriol und Oxyden des Eisens sorgfältig gereinigt werden. Letzteres geschah durch Verdünnen mit Quecksilber, Schütteln mit gestossenem Zucker und darauffolgendes Abfiltriren. Das so erhaltene Amalgam ist eine silberweiche Masse von butterweicher Consistenz, die durch starkes Reiben, wodurch die Krystallkeime zerstört werden, beliebig lange plastisch erhalten werden kann. Wird sie sich ruhig überlassen, so erhärtet die Masse in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem sie mehr oder weniger von Quecksilber durch Pressen in sämischem Leder befreit wurde. Das stark ausgepresste Amalgam wird hierbei härter als Bein und überzieht sich mit der Zeit an der Oberfläche mit einer grünlichgrauen Schicht ohne Metallglanz. Beim Erwärmen treten, bevor das Amalgam schmilzt, Quecksilbertropfen an die Oberfläche; wird es sehr rasch erhitzt, so ist letztere Erscheinung öfters von heftigem Knalle begleitet. Schon ehe das Amalgam freiwillig zum Schmelzen gelangt, kann es durch Reiben wieder weich gemacht werden. Diese Thatsachen lassen erkennen, dass bei der Erhärtung Kupferamalgam aus der plastischen Masse herauskrystallisirt und die Krystalle flüssiges Amalgam (Mutterlauge) umschliessen. Bei raschem Erhitzen dehnt sich letzteres stärker als die Krystalle aus und sprengt die umschliessenden Krystallhüllen unter heftigem Knalle. Die im Schmelzen begriffenen Krystalle werden durch Reiben schneller in den flüssigen Zustand übergeführt.

M a g n e s i u m.

Magnesiumamalgam erhielt ich dadurch, dass ich Magnesium und Quecksilber zusammen erhitzte; die Amalgambildung vollzieht sich hierbei unter heftigem Zischen und starker Entwicklung von Quecksilberdämpfen.

Ferner gewann ich Magnesiumamalgam auch dadurch, dass ich Natriumamalgam mit Magnesiumsulfatlösung übergoss. Dieses Amalgam ist fest, selbst wenn es grosse Mengen Quecksilber enthält. Es überzieht sich an der Luft sogleich mit Oxyden und theilt sich zugleich in eine dunkelfarbige erdige Masse und in ein flüssiges Amalgam. Alle diese Amalgamformen zersetzen stürmisch Wasser, indem Magnesiumoxyd

resp. Magnesiumhydrat und Quecksilber entsteht. Letztere Zersetzung vollzieht sich auch langsam bei Einwirkung feuchter Luft auf die Amalgame.

M a n g a n.

Manganamalgam erhielt ich durch Uebergiessen von Natriumamalgam mit einer Lösung von Manganchlorür, sowie durch Electrolyse einer solchen Lösung durch einen Strom von 4 Daniellelementen. Das Amalgam wurde als dickflüssige Masse erhalten, welche von Quecksilber abgepresst silberweiss und noch weich war. An der Luft zersetzt es sich in pulverförmige Oxyde und Quecksilber. Durch Reiben wird dieser Zerfall beschleunigt.

N a t r i u m.

Natriumamalgam stellte ich her, indem ich Natriumstücken in Quecksilber drückte. Die Amalgambildung erfolgt unter Zischen, starker Feuererscheinung und heftiger Quecksilberdampfentwicklung. Gegen die herumgespritzten Theilchen schützt man sich in gleicher Weise, wie dies bei der Bildung von Kaliumamalgam angegeben wurde. Ferner erhielt ich Natriumamalgam dadurch, dass ich Natrium unter Steinöl schmolz und Quecksilber hinzugoss. Hierbei entwickelt sich beim Vereinigen der ersten Aequivalente beider Metalle so viel Wärme, dass regelmässig das Oel zu brennen anfängt. Das später hinzugegossene Quecksilber verursacht geringere Wärmeentwicklung. Die Natriumamalgame sind je nach ihrer Zusammensetzung weich oder hart, manche in so hohem Grade, dass sie kaum mit der Feile in Pulver verwandelt werden können; die harten Amalgame sind sämmtlich krystallinisch. 1 Proc. Natriumamalgam zersetzt die Chloride der meisten Metalle und bildet mit den letzteren Amalgame. Auch verbindet es sich mit angefeuchteten Metallpulvern zusammengerieben zu Amalgamen.

Ein in einer verticalen Röhre geschmolzenes und dann langsam abgekühltes Natriumamalgam zeigte anfangs nach seiner Erstarrung vier verschiedene Schichten, von denen eine aus längeren dicken, prismatischen Nadeln gebildet war, während die übrigen feinere Nadeln oder körniges Gefüge zeigten.

Die erste krystallisirte Schicht, welche die Zusammensetzung Na_2Hg_6 hatte, nahm im Verlaufe der Zeit an Ausdehnung stets zu und nach einem halben Jahre war die ganze Masse in der Röhre in grössere Prismen von durchaus gleicher Form umgewandelt, während zugleich eine kleinere Menge flüssiges Amalgam ausgeschieden war.

Natriumamalgam tritt unmittelbar nach seiner Bildung in verschiedenen labilen Formen auf, welche erst nach langer Zeit sich in einen Körper von stabiler Form umwandeln.

Dadurch erklärt sich ohne weiteres die von Grimaldi¹⁾ constatirte Thatsache, dass sich selbst überlassenes Natriumamalgam seinen electrischen Widerstand mit der Zeit ändert, sowie auch, dass Amalgame dieses Metalles von gleicher Zusammensetzung, aber auf verschiedene Arten gebildet, verschiedenen Widerstand zeigen. Was den Schmelzpunkt der Natriumamalgame betrifft, so sei vor allem auf die unter Kaliumamalgam angeführten Untersuchungen von Merz und Weith verwiesen. Die Angaben daselbst fand ich auch für Natriumamalgame vollkommen bestätigt. Während ein 1,8 Proc. Amalgam bei 50° und ein 3,4 Proc. bei 155° vollständig flüssig waren, war ein 4,8 Proc. bei 270° noch nicht geschmolzen, dagegen war ein 15 Proc. schon bei 130° flüssig.

Nickel.

Nickelamalgam erhielt ich durch Electrolyse einer wässrigen Lösung von Nickelchlorür, sowie durch Fällung von Nickel aus solcher Lösung durch Zinkamalgam von der Zusammensetzung 1 Theil Zn, 6 Theile Hg. Nachdem dasselbe ausgewaschen und in sämlichem Leder ausgepresst war, bildete es eine wenig cohärente, brüchige, glanzlose Masse von grauer Farbe, welche der Magnet nicht anzog. Nach 3 Tagen war das Amalgam an der Luft in Quecksilber, Nickel und in Oxyde des Nickels zerfallen.

Platin.

Platinamalgam erhielt ich sehr einfach, indem ich angefeuchteten Platinmohr mit weichem Natriumamalgam verrieb.

1) Grimaldi, Beibl. 12. p. 60. 1888.

Dadurch wurden die Platintheilchen mit Quecksilber angequickt. Nachdem hierzu reines Quecksilber gesetzt und die Substanz längere Zeit verrieben wurde, entstand eine butterweiche Masse von silberhellem Glanze, welche in Leder ausgepresst eine weisse plastische Masse hinterliess, die sich in Wasser und Luft als vollkommen beständig erwies. Dieses Platinamalgam enthielt sehr viel Gas absorbirt. Wurde es unter Wasser erhitzt, so schwoll es unter Abgabe von Gas auf und zeigte, nachdem es wieder abgekühlt war, das Aussehen von Bimsstein. 7,9 Proc. Platinamalgam, welches ohne Luftabschluss gebildet war, hatte das spec. Gew. 10,386; nachdem es unter Wasser ausgekocht, abgekühlt und geknetet war, hatte es das spec. Gew. 12,178 (berechnet 13,99).

Silber.

Silberamalgam, welches sich auch in der Natur in verschiedenen Zusammensetzungen krystallisirt findet, erhielt ich dadurch, dass ich in eine nicht allzu concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd etwas Quecksilber goss. Ein Theil des letzteren verband sich mit reducirtem Silber zu krystallisiertem Amalgam und bildete den Silberbaum (*arbor Dianae*). Ebenso erhielt ich durch Electrolyse dieser Lösung krystallisiertes Amalgam. Je nach der Dauer ihrer Bildung hatten die Krystalle verschiedene Zusammensetzung.

Wismuth.

Wismuthamalgam erhielt ich durch Lösen von Wismuthstückchen in erwärmtem Quecksilber. Ferner gewann ich Wismuthamalgam dadurch, dass ich Natriumamalgam mit Wismuthnitrat übergoss. Es bildete sich auf diese Weise dickflüssiges Amalgam unter Abscheidung von schwarzem, pulverförmigen Wismuth. An der Luft aufbewahrt wurde das anfangs durchaus weiche Amalgam allmählich körnig krystallinisch.

Zink.

Zinkamalgam erhielt ich durch Auflösen von Zinkstückchen in erwärmtem Quecksilber, sowie durch Zusammenschmelzen beider Componenten.

Erstarrt zeigten die Zinkamalgame stets krystallinisches

Aussehen. Ein mit pulverisirtem Zink hergestelltes Amalgam hat in nicht unbedeutendem Grade Wasser zersetzt.

Zinn.

Zinnamalgame stellte ich dar durch Eindrücken von Stanniol oder durch Eingiessen von geschmolzenem Zinn in Quecksilber. Ferner erhielt ich dickflüssiges Zinnamalgame auch, indem ich Natriumamalgame mit einer wässrigen Lösung von Zinnchlorid übergoss. Weiches Zinnamalgame verwandelte sich in kurzer Zeit in ein breiartiges, körniges Gemenge; festes Zinnamalgame zeigte stets krystallinisches Aussehen.

II. Volumenveränderungen verschiedener Amalgame bei ihrer Erwärmung und Abkühlung.

Zu diesen Untersuchungen wurde die dilatometrische Methode benützt, welche Hr. Professor E. Wiedemann¹⁾ zum Studium der Volumenänderungen einer Reihe fester Salze angewendet hat.

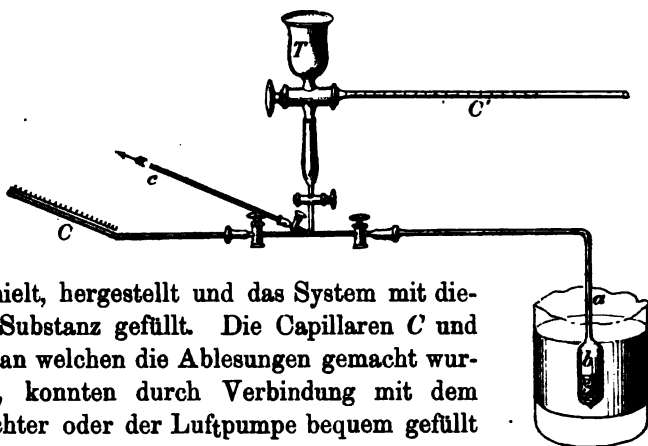
Das Dilatometer (hergestellt von Hrn. Götze in Leipzig) bestand aus drei rechtwinkelig verbundenen Capillarröhren, von denen zwei in eine Horizontalebene und die dritte in verticale Stellung gebracht waren (s. die Figur a. f. S.). Eine der ersteren trug an ihren beiden Enden Glasschliffe mit Capillaransätzen; an den einen Ansatz wurde eine $1\frac{1}{2}$ m lange Capillare *C* geschmolzen und hinter diese ein in Millimeter getheilter Maassstab gehängt. An den anderen Ansatz wurde eine zweite rechtwinkelig gebogene Capillare *a* geschmolzen, welche in einer weiteren, das Amalgam enthaltenden Glasröhre *b* endigte. Letztere hing in einem eisernen, 3 l Bakuöl enthaltenden Topfe, welcher durch Gasflammen auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wurde. Die zweite horizontale Capillare *c* wurde mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gebracht, während die verticale Capillare an ihrem oberen Ende einen Trichter *T* trug. Letztere war ausserdem noch mit einem horizontalen Schliff versehen, in welchen eine zweite längere Capillare *C'* gesteckt war, die durch Drehung des Hahnes mit dem Apparate in Verbindung gesetzt werden konnte. Sie war enger als *C* und

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 561. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIII.

diente zur Ablesung, wenn sehr kleine Volumenänderungen des Amalgams beobachtet werden sollten. Die sämtlichen Dilatometertheile konnten durch Hähne beliebig verbunden oder getrennt werden.

Zunächst wurde die Röhre *b*, welche das Untersuchungsobject enthielt, mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und das System unter Erwärmung des Amalgams auf ca. 150° durch lange andauernde Verbindung mit dem Vacuum von Luft befreit. Die starke Erwärmung war unerlässlich, da die Amalgame sehr viel Luft absorbirt enthielten, welche beim Erwärmen entwich und, wenn sie nicht entfernt worden war, die Beobachtungsergebnisse unrichtig machte. Hierauf wurde die Verbindung mit dem Trichter, welcher flüssiges Paraffin



enthält, hergestellt und das System mit dieser Substanz gefüllt. Die Capillaren *C* und *C'*, an welchen die Ablesungen gemacht wurden, konnten durch Verbindung mit dem Trichter oder der Luftpumpe bequem gefüllt oder entleert werden.

Durch Abwiegen eines Quecksilberfadens ergab sich das Volumen für 1 mm in der Capillaren *C* = 0,60 cmm, in der Capillaren *C'* = 0,29 cmm. Die Ablesungen wurden bei sämtlichen Temperaturen erst gemacht, nachdem der Stand des Paraffinfadens mehrere Minuten lang constant geblieben war. Der geringste Zeitraum zwischen zwei Ablesungen betrug zehn Minuten; manche Umlagerungen erforderten mehrere Stunden. Zur gleichmässigen Erwärmung des Bakuöls wurde es durch eine Rührvorrichtung in beständiger Bewegung gehalten.

Im Nachstehenden sollen die Beobachtungsreihen für die untersuchten Amalgame mitgetheilt werden. *m* bedeutet hier-

bei das Gewicht des zur Untersuchung verwendeten Amalgams, s dessen thatsächliches und s' das aus seinen Componenten berechnete specifische Gewicht, während v das Volumen des Amalgams und v' das Volumen des über ihm in der Röhre b befindlichen Paraffins bedeutet.

Die erste Columnne a enthält die Temperaturen, welche an einem in das Bakuöl tauchenden Thermometer beobachtet wurden, die zweite Columnne b den Stand des Dilatometers, wie er an den Capillaren C oder C' abgelesen wurde. Während die Reihe c die beobachtete Differenz zwischen dem betreffenden Temperaturintervall angibt, enthält d dieselbe für 1° , e die Differenz, welche auf das verwendete Amalgam allein trifft, und f die Ausdehnung für 10 ccm des Amalgams und 1° C. ausgedrückt in cmm. Die Ausdehnung von 1 ccm Paraffin wurde = 6,61 mm der Capillare C für 1° C. gemessen.

I. Cd_2Hg_5 .

$m = 55$ g, $s = 12,44$, $s' = 12,32$, $v = 4,4$ ccm, $v' = 7,0$ ccm.

1. Erwärmung.

a	b	c	d	e	f
23	383	Fünf Stunden vorher war das Amalgam geschmolzen.			
31	375	42	5,2	0,9	1,19
40	423	48	5,8	1,0	1,86
50	477	54	5,4	1,1	1,49
60	533	56	5,6	1,3	1,77
71	605	72	6,6	2,3	3,13
80	665	60	6,7	2,4	3,26
90	740	75	7,5	3,2	4,35
100	790	50	5,0	0,7	0,95

2. Erwärmung am nächsten Tage mit darauffolgender Abkühlung.

a	b	c	d	e	f
20	307				
86	709	402	6,1	1,8	2,45
90	738	29	7,1	2,8	3,81
95	763	25	5,0	0,7	0,95
100	788	25	5,0	0,7	0,95
110	838	50	5,0	0,7	0,95
120	885	47	4,7	0,4	0,54
130	935	50	5,0	0,7	0,95
145	1010	75	5,0	0,7	0,95
140	989				
130	942	47	4,7	0,4	0,54
120	894	48	4,8	0,5	0,68
110	845	49	4,9	0,6	0,82
100	794	51	5,1	0,8	1,09
95	772	22	4,4	0,1	0,14
90	750	22	4,4	0,1	0,14
85	715	35	7,0	2,7	3,67
80	680	35	7,0	2,7	3,67
75	645	35	7,0	2,7	3,67
70	614	31	6,2	1,9	2,58
65	582	32	6,4	2,1	2,86
60	548	34	6,8	2,5	3,40
18	310	238	5,6	1,3	1,77

3. Erwärmung mit Benutzung der Capillare C .

a	b	c	d
80	117		
82	150	33	16,5
84	182	32	16,0
87	238	51	17,0
90	282	49	16,3
93	312	30	10,0
95	338	26	13,0
105	445	107	10,7
112	520	75	10,7
120	605	85	10,6
130	710	105	10,5

Dieses Amalgam zeigte vor der ersten Erwärmung mehrere Schichten von verschiedenem krystallinischem Aussehen; erwärmt war es bei 76° weich und bei 90° geschmolzen. Es dehnte sich hierbei anfangs wenig, bei steigender Temperatur immer stärker aus, bis das Thermometer 90° erreichte. Für jede Temperatur verging geraume Zeit, bis das Volumen constant wurde. Bei Temperaturen über 90° war dann die Ausdehnung abermals gering und nahezu constant, auch kam das Ende des Paraffinfadens bald zur Ruhe. Bei der Abkühlung war der Stand des Dilatometers durchwegs etwas höher als bei der Erwärmung. Der Unterschied war jedoch nicht bedeutend. Der anfängliche Stand des Dilatometers wurde aber nach der Abkühlung meistens erst nach sehr langer Zeit, öfters gar nicht mehr erreicht. Im letzteren Falle war dann das Volumen des Amalgams stets grösser als vor der Erwärmung. Die Volumenänderungen lassen weder bei der Erwärmung noch bei der Abkühlung auf einen Schmelzpunkt schliessen, deuten vielmehr ein langsames Lösen resp. allmähliches Auskrystallisiren fester Körper an. Die Schwankungen, welche die Volumenänderungen in einzelnen Temperaturintervallen erfahren, lassen auf verschiedene Modificationen von Krystallen schliessen.

Die Ausdehnung bei der Temperaturänderung von 20° bis 145° beträgt für 4,4 ccm Cd_2Hg , 101 cmm, d. h. 2,3 Proc. des Volumens.

II. CdHg_2 .

$m = 86 \text{ g}$, $s = 12,49$, $s' = 12,2$, $v = 7 \text{ ccm}$, $v' = 9 \text{ ccm}$.

1. Erwärmung.

a	b	c	d	e	f
28	64				
47	287	173	7,2	1,7	1,46
67	392	155	7,6	2,1	1,80
80	500	108	8,5	3,0	2,57
97	688	183	10,8	5,3	4,54
101	735	52	13,0	7,5	6,48
18	28	707	8,5	3,0	2,57

2. Erwärmung; das Amalgam war lange vorher nicht geschmolzen.

a	b	c	d	e	f
17	196				
31	288	92	6,4	0,9	0,77
42	367	79	7,4	1,9	1,63
55	460	93	7,1	1,6	1,37
67	566	106	8,5	3,0	2,57
89	703	187	8,8	3,3	2,83
92	798	90	10,0	4,5	3,86
57	500				
94	815				
86	752				
17	200	(drei Tage nachher)			

3. Erwärmung mit darauffolgender Abkühlung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
17	202					160	1310	65	6,5	1,0	0,86
31	291	89	6,3	0,8	0,68	150	1245	65	6,5	1,0	0,86
39	348	57	7,1	1,6	1,37	140	1175	70	7,0	1,5	1,29
51	434	86	7,2	1,7	1,46	135	1145	30	6,0	0,5	0,43
60	505	71	7,9	2,4	2,06	131	1119	26	6,5	1,0	0,86
70	588	88	8,3	2,8	2,40	125	1080	39	6,5	1,0	0,96
80	678	90	9,0	3,5	3,00	120	1046	34	6,8	1,3	1,11
90	778	100	10,0	4,5	3,86	110	979	67	6,7	1,2	1,03
100	890	112	11,2	5,7	4,88	100	892	87	8,7	3,2	2,74
110	977	87	8,7	3,2	2,74	90	776	116	11,6	6,1	5,23
120	1041	64	6,4	0,9	0,77	80	692	84	8,4	2,9	2,49
131	1108	67	6,1	0,6	0,51	75	644	48	9,6	4,1	3,51
140	1175	67	7,4	1,9	1,63	65	562	82	8,2	2,7	2,31
150	1245	70	7,0	1,5	1,29	60	522	40	8,0	2,5	2,14
160	1310	65	6,5	1,0	0,86	55	482	40	8,0	2,5	2,14
						89	362	120	7,5	2,0	1,71
						18	196	166	7,9	2,4	2,06

4. Erwärmung an Capillare C' beobachtet.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
19	593			90	1822	222	22,2
26	692	99	14,1	98	1892	70	23,3
30	750	58	14,5	97	1980	88	22,0
42	920	170	14,2	105	2172	192	24,0
50	1060	140	17,5	110	2262	90	18,0
60	1235	175	17,5	120	2402	140	14,0
70	1405	170	17,0	130	2542	140	14,0
80	1600	195	19,5				

Dieses Amalgam fängt bei 75° an weich zu werden, bei 86° ist es ein körniger Brei und bei 105° vollständig dünnflüssig. Auch hier nimmt die Ausdehnung mit wachsender Temperatur zu. Die stärkere Ausdehnung beginnt später als bei Cd_2Hg_8 , ist aber zwischen den Temperaturen 75° bis 105° für 1° bedeutender als bei ersterem Amalgam; von da an bleibt sie ziemlich constant, zeigt aber noch einige Schwankungen. Bei der Abkühlung wird, solange das Amalgam geschmolzen ist, der gleiche Stand des Dilatometers erreicht wie beim Erwärmen; derselbe bleibt aber gleichfalls zurück und zwar bedeutender als bei Cd_2Hg_8 , sobald die Erstarrung eintritt. Das Amalgam zieht sich am stärksten zwischen 100° und 90° und zwischen 80° und 75° zusammen, während für alle übrigen Temperaturen die Contraction nahezu constant ist. Auch hier erreicht das Amalgam nach der Abkühlung nicht mehr sein

ursprüngliches Volumen; nach der dritten Erwärmung war dasselbe bei 18° sogar kleiner als vorher bei 17°.

Die Ausdehnung bei der Temperatursteigerung von 20° bis 145° beträgt für 7 ccm CdHg₂ 182 cmm, d. i. 2,7 Proc. des Volumens.

III. CdHg.

$m = 31$ g, $s = 11,367$, $s' = 11,845$, $v = 2,73$ ccm, $v' = 9,0$ ccm.

Dieses Amalgam war vor der ersten Erwärmung lange nicht geschmolzen.

1. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
19	308				
32	383	75	5,8	0,3	0,66
40	429	46	5,8	0,3	0,66
50	487	58	5,8	0,3	0,66
60	545	58	5,8	0,3	0,66
70	602	57	5,7	0,3	0,66
80	660	58	5,8	0,3	0,66
90	718	58	5,8	0,3	0,66
100	776	58	5,8	0,3	0,66
110	835	59	5,9	0,5	1,10
120	904	69	6,9	1,5	3,30
125	938	84	6,8	1,4	3,08
19	281	657	6,2	0,7	1,54

2. Erwärmung tags darauf.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
19	308				
52	502	194	5,9	0,4	0,88
60	550	48	6,0	0,5	1,10
70	602	52	5,2	0,3	0,66
80	662	60	6,0	0,5	1,10
90	722	60	6,0	0,5	1,10
100	782	60	6,0	0,5	1,10
110	845	63	6,3	0,9	1,98
120	915	70	7,0	1,6	3,52
125	949	84	6,8	1,4	3,08
130	992	48	8,6	3,2	7,04
135	1035	48	8,6	3,2	7,04
140	1079	44	8,8	3,5	7,70
145	1113	84	6,8	1,8	3,90
155	1170	57	5,7	0,4	0,88
19	265				

3. Abkühlung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
155	1170					110	837	33	6,6	1,2	2,64
150	1150	20	4,0	-1,2	-2,64	105	803	34	6,8	1,4	3,08
145	1122	28	5,6	0,3	0,66	100	771	32	6,4	1,0	2,90
140	1083	61	12,2	6,9	15,18	90	709	62	6,2	0,7	1,54
135	1037	46	9,2	3,9	8,58	80	644	65	6,5	1,0	2,20
130	992	45	9,0	3,7	8,14	70	584	60	6,0	0,5	1,10
125	947	45	9,0	3,7	8,14	60	526	58	5,8	0,3	0,66
120	904	43	8,6	3,2	7,04	50	468	58	5,8	0,3	0,66
115	870	34	6,8	1,4	3,08	20	278	190	6,3	0,8	1,76

Dieses Amalgam, bei 120° noch hart, begann bei 130° zu erweichen und war bei 140° geschmolzen. Das Schmelzen begann also bei den drei Cd-Amalgamen um so später, je ärmer an Quecksilber sie waren.

Die Ausdehnung war hier bis zu 100° fast constant und geringer als bei den quecksilberreicheren Amalgamen, von da an wächst sie aber bis 140° viel stärker, als bei den vorhergehenden Amalgamen.

Bei der zweiten Erwärmung ist der Stand des Dilatometers stets ein wenig höher als bei der ersten. Bei der Abkühlung zeigt jedoch dieses Amalgam durchgehends wie das vorhergehende Amalgam nach der hochgradigen dritten Erwärmung bei 18° , schon von 130° an bei gleichen Temperaturen ein kleineres Volumen als bei der Erhitzung. Die Contraction ist sehr bedeutend gewesen zwischen 145° und 140° und bedingte für alle Temperaturen während der ganzen Abkühlung ein kleineres Volumen. Es kann dies nur durch die Annahme erklärt werden, dass sich bei der Abkühlung zuerst, also bei höherer Temperatur, eine labile Modification bildet, welche ein kleineres Volumen einnimmt als die bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende stabile Modification. Die Ausdehnung bei der Erwärmung von 20° bis 145° beträgt für 2,73 ccm 68 cmm, d. i. 2,5 Proc. des Volumens.

IV. Ein quecksilberreicheres Kupferamalgam, 13,4 procentig, welches erstarrt eine bröckelige Masse war.

$m = 134$ g, anfangs $s = 12,658$ ($s' = 12,97$), erstarrt $s = 12,90$, $v = 10,4$ ccm, $v' = 4,8$ ccm.

Dieses Amalgam wurde erst auf 158° erhitzt, wobei das Dilatometer 995 zeigte; nach seiner Abkühlung hatte es bei 19° erst den Stand 365, 24 Stunden später 68; auf diesem Volumen hielt sich das Amalgam auch nach 14 Tagen noch. Zwei Monate später stand der Oelfaden auf -6 . Es hatte sich also das Amalgam in diesem letzten Zeitraume zusammengezogen um 74 mm $= 44$ cmm, d. i. 4 Prom. seines Volumens.

1. Beobachtung.

a	b	c	d	e	f
17	3				
25	35	32	4,0	1,0	0,58
35	90	55	5,5	2,5	1,45
50	162	72	4,8	1,8	1,04
60	210	48	4,8	1,8	1,04
70	258	48	4,8	1,8	1,04
90	306	48	4,8	1,8	1,04
90	358	52	5,2	2,2	1,28
100	410	52	5,2	2,3	1,38
110	495	85	8,5	5,6	3,25
120	665	170	17,0	14,1	8,18

2. Beobachtung.

a	b	c	d	e	f
154	965				
142	900	65	5,4	2,6	1,51
128	820	80	5,7	2,8	1,62
120	774	46	5,7	2,8	1,62
110	710	64	6,4	3,5	2,08
100	635	75	7,5	4,6	2,67
90	583	52	5,2	2,2	1,28
80	531	52	5,2	2,2	1,28
70	480	51	5,1	2,1	1,22
60	432	48	4,8	1,8	1,04
50	365	67	6,7	3,7	2,15

13 St. später:
16 - 20

3. Beobachtung.

	a	b	c	d	e	f
	16	-20				
	90	300	320	4,3	1,3	0,75
	100	362	62	6,2	3,2	1,86
	105	454	92	18,4	15,5	8,99
	114	650	196	21,8	18,9	10,96
	120	752	102	17,0	14,1	8,18
	124	780	28	7,0	4,1	2,38
	131	820	40	5,7	2,8	1,62
	140	865	45	5,0	2,2	1,28
	145	895	30	6,0	3,2	1,85
	155	955	60	6,0	3,2	1,85
12 St. später	15	210				
4 Tage später	15	-80	8 Tage später desgleichen.			

Beim ersten Versuche dehnte sich das Amalgam anfangs gleichmässig aus, von 100° an etwas stärker; das eigentliche Schmelzen mit bedeutender Volumenausdehnung begann jedoch erst bei 110, bei wiederholter Erwärmung aber schon von 100° an und war bei 120° beendet.

Bei der Abkühlung ist keine Temperatur durch eine besonders starke Contraction ausgezeichnet. Letztere findet zwar zwischen 120° und 100° in etwas erhöhtem Grade statt, vertheilt sich aber im ganzen ziemlich gleichmässig auf alle Temperaturen.

Das Endvolumen war nach jeder späteren Abkühlung etwas kleiner als vorher. Die Ausdehnung zwischen 17° und 155° beträgt 544 Theilstriche, d. i. 0,326 ccm oder 3,1 Proc. des Volumens.

V. CuHg.

Erhärtert sehr rasch und hatte erstarrt das spec. Gew. 12,655, $s' = 12,0$.
 $m = 82$ g, $v = 6,48$ ccm, $v' = 4,55$ ccm.

1. Erwärmung.

a	b	c	d	e	f
18	2				
27	38	36	4,0	1,2	1,08
40	100	62	4,8	2,0	1,80
50	150	50	5,0	2,2	1,98
60	200	50	5,0	2,2	1,98
70	248	48	4,8	2,0	1,80
80	294	46	4,6	1,9	1,71
90	346	52	5,2	2,5	2,25
100	405	59	5,9	3,2	2,88
110	500	95	9,5	6,8	6,12

2. Erwärmung.

a	b	c	d	e	f
17	139				
30	203	64	4,9	2,1	1,89
50	305	102	5,0	2,2	1,98
70	407	102	5,1	2,3	2,07
80	460	58	5,3	2,5	2,25
90	516	56	5,6	2,9	2,61
100	578	62	6,2	3,5	3,15
110	651	73	7,3	4,6	4,14
nach $\frac{3}{4}$ Stunden:					
120	1028	377	37,7	35,0	31,50
130	1098	70	7,0	4,4	3,96
140	1164	66	6,6	4,0	3,60
150	1228	64	6,4	3,8	3,42
160	1294	66	6,6	4,1	3,69

3. Erwärmung und Abkühlung.

a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
21	25					nach 1½ Stunden:					
30,6	73	48	5,1	2,3	2,07	110	817	372	27,2	34,5	31,05
42	130	57	5,5	2,5	2,25	120	910	93	9,3	8,6	7,74
57	172	42	4,7	1,9	1,71	124	940	30	7,5	4,9	4,41
60	208	36	4,0	1,8	1,82	121	930	10	3,3	0,7	0,63
74	290	82	5,8	3,0	2,70	115	895	35	5,8	3,2	2,88
2 Tagen später nach rascher Erwärmung:						105	824	70	7,0	4,8	3,87
						100	785	39	7,8	5,1	4,59
19	—3					nach 2 Stunden:					
74	290					86	709	76	5,4	2,6	2,34
80	325	35	5,8	3,0	2,70	nach 12 Stunden:					
90	380	55	5,5	2,8	2,52	19	30				
100	445	65	6,5	3,8	3,42	und nach weiteren 12 Stunden:					
						19	13				

Das Amalgam dehnt sich schon bei niedrigeren Temperaturen stärker aus, als das vorige Amalgam und schmilzt bei der ersten Erwärmung zwischen 110° und 120° mit sehr starker Volumenvergrößerung. Bei späteren Erwärmungen ist die Volumenausdehnung bei niedrigen Temperaturen etwas grösser und die Aggregatsänderung tritt schon früher zwischen 105° und 115° mit ebenso grosser Ausdehnung ein. Bei der Abkühlung findet die Erstarrung sehr allmählich statt, anfangs mit geringer, später mit stärkerer Volumenänderung.

Die Ausdehnung zwischen 17° und 150° beträgt 720 Theilstriche = 0,432 ccm, d. i. 6,6 Proc. des Volumens.

VI. Platinamalgame 7,9procentiges.

$m = 50$ g, $s = 12,179$, $s' = 13,99$, $v = 4,1$ ccm, $v' = 8,4$ ccm.

1. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
18	—8			120	540	60	6,0
33	67	75	5,0	130	607	67	6,7
40	102	85	5,0	140	688	81	8,1
50	152	50	5,0	150	766	78	7,8
61	205	53	4,8	160	860	94	9,4
70	255	50	5,6	170	975	115	11,5
80	310	55	5,5	Tags darauf:			
90	363	53	5,3				
100	420	57	5,7	18	19		
110	480	60	6,0				

2. Erwärmung und Abkühlung.

a	b	c	d	a	b	c	d
18	19			150	825	100	10,0
24	46	27	4,5	140	788	87	8,7
31	80	34	4,9	130	665	73	7,3
46	155	75	5,0	112	548	117	6,5
58,5	192	37	5,0	101	481	67	6,1
74	298	106	5,0	85	394	87	5,4
90	378	80	5,0	55	245	149	5,0
174	1047			38	155	90	5,3
170	1021	26	6,5	18	50	105	5,3
160	925	96	9,6				

Bei der späteren Erwärmung hatte das Amalgam grössere Volumina als bei der ersten; ein Zeichen, dass die bei der Erwärmung gelösten Krystalle sich nur sehr langsam wieder bilden. Auch während und nach der Abkühlung nimmt es für jede Temperatur ein grösseres Volumen ein, als es bei der Erwärmung hierfür hatte.

VII. PbHg.

$m = 72 \text{ g}$, $s = 12,5$, $v = 5,7 \text{ ccm}$, $v' = 8,5 \text{ ccm}$.

1. Erwärmung

a	b	c	d
19	86		
26	122	36	5,1
35	172	59	5,5
45,5	230	58	5,5
53	272	42	5,6
65	337	65	5,4
78,5	411	74	5,5
92	485	74	5,5
104	552	67	5,6
115	617	65	5,9
120	649	82	6,4
130	715	66	6,6

2 Tage nachher:

13 | 48

2. Erwärmung und Abkühlung.

a	b	c	d
14	71		
19	99		
65	356		
79	432	76	5,4
90	492	60	5,5
104	569	77	5,5
115	635	66	6,0
120	666	81	6,2
130	728	62	6,2
142	805	77	6,4
153	875	70	6,4
142	820	55	5,0
125	718	102	6,0
120	685	93	6,6
115	654	81	6,2
109	610	44	7,3
104	580	30	6,0
100	560	20	5,0
90	507	53	5,3
14	94		

3. Erwärmung an Cap. C' beobachtet.

a	b	c	d
25	0		
40	136	136	9,0
47,5	216	80	10,7
55	300	84	11,2
61,5	370	70	10,7
69	456	86	11,4
77	552	96	12,0
85	640	88	11,0
92	718	78	11,1
101	818	100	11,1
109	903	85	10,6
118	1013	110	12,2
126	1158	145	18,1
134	1268	110	13,8
142	1378	110	13,8

nach 4 Tagen:

16 | 56

Dieses Amalgam zeigt keine bedeutenden Unterschiede der Ausdehnung in verschiedenen Temperaturintervallen. Bei der zweiten Erwärmung hat es durchwegs ein etwas grösseres Vo-

lumen als bei der ersten Erwärmung. Nach der Abkühlung nimmt das Amalgam nicht mehr das frühere, sondern ein grösseres Volumen ein. Während das Amalgam kurz nach seiner Bildung bei 130° geschmolzen war, zeigte es sich nach mehreren Wochen bei der ersten Erwärmung bei 140° noch vollständig fest. Erst bei 145° trieb es flüssiges Amalgam aus und bei 150° lösten sich die nadelförmigen Krystalle allmählich. Es hat sich also im Verlaufe der Zeit eine Modification mit höherem Schmelzpunkte gebildet.

Diese dilatometrischen Versuche lassen erkennen, dass die Amalgame bei ihrer Abkühlung, sowie bei ihrer bald darauffolgenden Wiedererwärmung in der Regel ein grösseres Volumen einnehmen, als bei ihrer ersten Erwärmung. Bei einer späteren Erwärmung tritt die mit grosser Volumenausdehnung erfolgende Schmelzung schon bei niedrigerer Temperatur ein, wenn dieselbe bald nach der vorausgegangenen Erwärmung erfolgt; bleibt aber vor der Erwärmung das Amalgam lange Zeit sich ruhig überlassen, so liegt der Haupterweichungspunkt im Gegentheil erst bei höheren Temperaturen. Ein eigentlicher Schmelzungs- oder Erstarrungspunkt existirt für die Amalgame nicht, vielmehr lassen die Beobachtungsergebnisse ein allmähliches Lösen und noch langsames Erstarren derselben erkennen.

Diese Thatfachen lassen sich aus dem im I. Abschnitte erörterten Verhalten der Amalgame vollkommen erklären. Bei einer Temperaturerhöhung gehen die Krystalle unter Volumengrösserung allmählich in Lösung über und bei der darauffolgenden Abkühlung und Wiedererwärmung ist die Rückbildung der Krystalle bei einer bestimmten Temperatur noch nicht so weit vorgeschritten, dass das Amalgam schon wieder das gleiche Volumen einnehmen könnte, als vorher. Die Rückbildung schreitet aber um so mehr vor, je länger das Amalgam sich ruhig überlassen bleibt, und je weiter der Krystallisationsprocess bei ihnen fortgeschritten ist, einer um so höheren Temperatur bedürfen die Krystalle zur Lösung.

Hiermit stehen auch die Beobachtungen vollkommen im Einklange, welche Grimaldi¹⁾ an Natriumamalgame ge-

1) Grimaldi, Beibl. 12. p. 60. 1888.

macht hat. Nach ihm haben flüssige Natriumamalgame, welche durch directe Verbindung beider Metalle entstehen, grösseren electricischen Leitungswiderstand als Quecksilber, natriumreichere feste Amalgame haben dagegen einen geringeren Widerstand als dieses; indess ist der Widerstand beim Erwärmen der Amalgame von 0° nach der Wiederabkühlung permanent grösser, um so mehr, je höher das Amalgam erwärmt wurde. Diese Amalgame werden flüssig, wenn man sie schüttelt oder umrührt, ohne sie zu erwärmen. Eine verticale Röhre weist nach längerem Erwärmen im oberen Theile ein natriumreicheres Amalgam auf, als im unteren. Zwei Amalgame, welche dieselbe Quantität Natrium enthalten, haben merklich verschiedenen Widerstand, je nachdem sie durch directe Verbindung der Componenten oder durch Auflösen von krystallisirtem Natriumamalgam in Quecksilber erhalten wurden.

Diese Erscheinungen sind sicherlich die Folge der verschiedenen Krystallisationszustände. Durch Schütteln werden die Krystallkeime zerstört und das Amalgam deshalb flüssig. Das flüssige Amalgam hat einen grösseren Widerstand als die Krystalle, und nach einer Wiederabkühlung existiren bei einer bestimmten Temperatur um so weniger Krystalle, je mehr sie durch vorhergehende Erhitzung zerstört wurden, auf eine je höhere Temperatur das Amalgam vorher erwärmt wurde.

Zu Resultaten, welche mit den Grimaldi'schen vollkommen übereinstimmen, gelangte auch C. L. Weber¹⁾ bei der Untersuchung des electricischen Leitungswiderstandes von Zinnamalgalmen.

Die Werthe der Widerstände befolgen genau denselben Gang, wie die Volumenwerthe der von mir untersuchten Amalgame bei gleicher Behandlung, und ohne Zweifel liegt diesen Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde, nämlich die Aenderung in der Structur der Amalgame.

Auch Weber's Untersuchungen²⁾ über die thermoelectrische Kraft von Zinnamalgalmen gegen Kupfer stehen hiermit im Einklange. Es zeigten hierbei die concentrirteren Amalgame Unregelmässigkeiten, während die weniger concen-

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 23. p. 447. 1884.

2) Weber, Wied. Ann. 23. p. 460. 1884.

tritten sich dem Gesetze des Avenarius noch anschliessen. Auch ein und dasselbe Präparat verhielt sich bei wiederholten Untersuchungen verschieden.

Zeigen die Beobachtungsergebnisse ausser den erwähnten Erscheinungen noch, dass die Ausdehnung eines Amalgams bei einer Erwärmung bis zu einer gewissen Temperatur stark zunimmt und nach Ueberschreitung dieser Temperatur bedeutend geringer wird, so lassen sie zugleich erkennen, dass dieser Gang stets noch von kleineren Schwankungen begleitet ist, welche auf mehrfache Umwandlungen des Amalgams hindeuten. Diese Schwankungen treten bei Wiederholungen der Abkühlungen wie der Erwärmungen stets hervor, aber nicht immer bei derselben Temperatur und nicht immer in gleicher Stärke. Auch das Endvolumen des Amalgams ergab sich nach einer Erwärmung und einer Abkühlung nur selten als das gleiche; es zeigte sich auch nach gleichen Abkühlungszeiten bald grösser bald kleiner als vorher.

Hält man damit die mehrmals erwähnte Beobachtung zusammen, dass ein Amalgam während und kurz nach seiner Erstarrung mehrere Schichten verschiedener Krystallformen zeigt, welche nach und nach eine einheitliche Form annehmen, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass feste Amalgame aus verschiedenen Krystallmodificationen bestehen, welche bei einer bestimmten Temperatur theils labil, theils stabil sind und von denen die ersteren sich je nach den gegebenen Umständen in grösserer oder kleinerer Zahl in letztere umwandeln.

Eine genauere Einsicht in dieses enantiotrope Verhalten, wie es Lehmann in seiner Molecularphysik¹⁾ von so vielen Körpern schildert, dürfte sich durch eine mikroskopische Untersuchung der Amalgame gewinnen lassen.

Hrn. Professor Dr. E. Wiedemann, der mich zu dieser Arbeit angeregt und mich während derselben mit Rath und That hilfreich unterstützt hat, sei an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.

Bamberg, Laboratorium der K. Realschule, Nov. 1890.

1) Lehmann, Molec. Phys. 1. p. 153. 1888.

**VI. Ueber die Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte;
von P. Drude.**

Wenn man zur Herleitung der Erscheinungen der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze zweier Medien die folgenden beiden Grenzbedingungen annimmt:

1) die Gleichheit der Verrückungen der Aethertheilchen zu beiden Seiten der Grenze,

2) das Kirchhoff'sche Princip, welches aussagt, dass die an der Grenze geleistete Arbeit der auf den Aether wirkenden Kräfte verschwinden müsse,

so hat sich gezeigt, dass man nur dann zu Formeln gelangt, welche die Beobachtungen über das von durchsichtigen Körpern reflectirte Licht vollständig darstellen, falls man im allgemeinen das Vorhandensein von Oberflächenschichten an der Grenze beider Medien zulässt.

Der Beobachtung besonders leicht zugänglich ist das relative Amplitudenverhältniss und die relative Phasenverzögerung des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes gegen das in derselben polarisirte. Für diese Grössen ergeben sich dieselben Formeln auch auf Grund der Grenzbedingungen Cauchy's.

Besteht daher formell eine Identität¹⁾ zwischen den aus beiden Theorien sich ergebenden Resultaten, so ist doch sachlich insofern ein grosser Unterschied zwischen ihnen zu verzeichnen, als die erste Theorie einen ausser dem Brechungs-

1) Die analytische Identität ist bisher nur gezeigt von A. C. van Kyn van Alkemade (Wied. Ann. 20. p. 22. 1888), welcher von den Vorstellungen der electromagnetischen Theorie ausging. Die dort entwickelten Formeln decken sich völlig mit den hier auf p. 142 und 144 gegebenen. Die nach der Vorstellung der Oberflächenschichten gewonnenen Formeln von L. Lorenz (Pogg. Ann. 111. p. 460. 1860) sind von den Cauchy'schen und hier gegebenen abweichend. — P. Zech (Pogg. Ann. 109. p. 60. 1860) hat nur die numerische Uebereinstimmung seiner, auf Grund der Voraussetzung einer homogenen Oberflächenschicht erhaltenen Formeln mit den Cauchy'schen constatirt, während K. von der Mühl (Clebseh. Ann. 5. p. 471. 1872) zu völlig anderen Resultaten gelangte.

exponenten des reflectirenden Mediums in den Formeln auftretenden Coëfficienten, den sogenannten Ellipticitätscoëfficienten mehr als eine secundäre, von Nebenumständen (nämlich der Oberflächenschicht) abhängende Grösse darstellt, während derselbe nach Cauchy für die beiden Medien, an deren Grenze die Reflexion stattfindet, charakteristisch wäre.

Die Beobachtungen, welche über die Reflexion an durchsichtigen Körpern gemacht sind, sprechen nun entschieden mehr für die erste Auffassung, denn es hat sich der Ellipticitätscoëfficient als stark von der Behandlung, Politur, Alter etc. des Spiegels abhängig erwiesen, und andererseits zeigen Beobachtungen an frischen Krystall-Spalt-Flächen¹⁾ und neuerdings auch an gut rein gehaltenem Wasser²⁾, dass je mehr man für Fernhaltung von Oberflächenschichten sorgt, auch der Ellipticitätscoëfficient um so kleiner wird. — Ferner ist hier der Einwand, welchen Hr. Quincke³⁾ gegen die Cauchy'sche Theorie erhoben hat, zu berücksichtigen, dass nämlich, falls der Ellipticitätscoëfficient eines Mediums a gegen b , und von b gegen c beobachtet ist, die Cauchy'sche Theorie den Ellipticitätscoëfficienten von a gegen c zu berechnen erlaubt. Dieser berechnete Werth stimmt aber durchaus nicht mit dem beobachteten, was nach der Vorstellung der Oberflächenschichten nicht nur erklärlich, sondern auch zu erwarten ist.

Auch ist die Beobachtung von Lord Rayleigh⁴⁾ über Lichtreflexion an der Grenze zweier Medien von gleichem Brechungsexponenten nach der Cauchy'schen Theorie nicht zu erklären, wohl aber nach der hier benutzten Vorstellung, wie wir unten sehen werden.

Da man in den meisten Fällen mit vorhandenen Oberflächenschichten rechnen muss, so ist zunächst die Aufgabe zu lösen, den Einfluss, welchen dieselben auf die Erscheinungen der Reflexion und Brechung des Lichtes besitzen, in Rechnung zu ziehen, und die dadurch corrigirten Formeln mit der Beobachtung zu vergleichen. Diesen Zweck habe

1) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 582. 1889.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 30. p. 386. 1890.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 359. 1866.

4) Lord Rayleigh, Rep. of the Brit. Assoc. 1887. p. 585.

ich früher¹⁾ für den Fall, dass das Licht nur durch eine Grenze zu gehen hat, verfolgt. Die jetzt mitgetheilten Formeln sind insofern als eine Ergänzung der früheren zu betrachten, als sie einen allgemeineren Fall behandeln, der den früheren als speciellen in sich enthält, indem es sich hier um die Reflexion und Brechung an zwei Grenzen zwischen drei verschiedenen Medien handelt, an denen beliebige Oberflächen- oder Uebergangsschichten vorhanden sein können.

Ich habe diesen Fall hier deshalb durchzuführen für nützlich erachtet, weil die erhaltenen Formeln mannigfach anzuwenden sind.

Da sie sowohl für durchsichtige, wie für absorbirende Medien gelten, so enthalten sie die strengere Theorie sowohl der Newton'schen Farbenringe im polarisirten Licht (auch jenseits der Grenze der Totalreflexion), als der Erscheinungen, welche durchsichtige Metallschichten im reflectirten und durchgehenden Lichte zeigen. — Ferner lassen sich aus dem Mitgetheilten die Correctionen ableiten, welche an den Formeln für die Reflexion an der Grenze zweier Medien anzu bringen nöthig sind, falls die Dicke der zwischen beiden befindlichen Uebergangsschicht nicht mehr sehr klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist; speciell z. B. die Abweichung des Haupteinfallswinkels vom Brewster'schen Gesetz.

Bei den meisten hier erörterten Fällen spielen die Oberflächenschichten nur eine secundäre Rolle, welche die zu studirenden optischen Erscheinungen in ihrer Einfachheit und Reinheit stören und von deren Einfluss man sich frei zu machen sucht.

Es hat aber auch physikalisches Interesse, die Betrachtungsweise umzukehren, und die Oberflächenschichten gerade zum Zweck der Untersuchung zu machen. Auch insofern unterscheidet sich die hier zu Grunde gelegte Anschauungsweise wesentlich von der Cauchy'schen, als letztere zur Untersuchung der Bedeutung des Ellipticitätscoefficienten keinen Anlass bietet. — Wenn es sich darum handelt, die Veränderung in der Constitution eines Körpers innerhalb

1) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 865. 1889.

minimaler Distanzen zu ermitteln (man denke z. B. an die Concentration einer Salzlösung dicht an der Grenze gegen ein anderes Medium), so wird die optische Untersuchung die werthvollsten Hilfsmittel bieten können, weil sie Aenderungen zu constatiren erlaubt, welche sich innerhalb solcher Bereiche vollziehen, die selbst gegen die Wellenlänge des Lichtes noch klein sind, aber allerdings damit vergleichbar sein müssen.

Die Constitution einer Oberflächenschicht zu ermitteln ist nicht möglich, solange man annimmt, dass ihre Brechungsexponenten (und eventuell Absorptionscoefficienten) eine ganz beliebige Function ihrer Dicke seien. Man wird schon zu einer angenähert richtigen Vorstellung gelangen, wenn man sie als homogen annimmt, d. h. falls sie durchsichtig ist, nur zwei für sie charakteristische Constanten annimmt, nämlich Brechungsexponent und Dicke. Um diese zu ermitteln, muss man also solche Erscheinungen aufsuchen, in welchen dieselben in zwei voneinander unabhängigen Combinationen auftreten.

Es ist nun sehr auffallend, dass in den Formeln für das relative Amplitudenverhältniss und Phasendifferenz, Grössen, welche weit besser zu beobachten sind, als die absoluten (d. h. Amplitudenverhältniss und Phasendifferenz gegen das einfallende Licht), sowohl bei gewöhnlicher, als totaler Reflexion, als auch bei der Brechung nur ein und dieselbe Combination der beiden Constanten der Oberflächenschicht auftritt, sodass für dieselben allerdings in gewissen Fällen, wie unten gezeigt werden soll, Grenzwerte anzugeben, aber jene Constanten nicht vollständig zu berechnen sind.

Der hier berechnete Fall des Durchgangs des Lichtes durch eine Platte hat nun noch das Interesse, dass für ihn beim relativen Amplitudenverhältniss und bei der relativen Phasendifferenz auch noch eine andere Combination von den Constanten der Oberflächenschicht auftritt, sodass dieselben aus geeignet angestellten Beobachtungen, wenigstens bei Annahme der Homogenität der Oberflächenschicht berechnet werden können.

In diesem Resultat spricht sich aus, dass für den hier durchgeführten Fall auch der formelle Parallelismus mit

den nach Cauchy's Theorie sich ergebenden Ansätze fort-fallen muss, da nach letzterer für die Grenze zweier Medien nur ein Ellipticitätscoëfficient existirt und nicht deren zwei.

Durch die Annahme, dass alle drei Medien und Oberflächenschichten absorbirende seien, werden die Betrachtungen des Folgenden nicht complicirt. Man ist berechtigt, auch auf diese Fälle die beiden oben angeführten Grenzbedingungen auszudehnen, da aus ihnen für den Fall, dass das Licht nur durch eine Grenze zwischen einem absorbirenden und einem durchsichtigen Medium zu gehen hat, Formeln abgeleitet werden, welche mannigfach experimentell bestätigt sind.

Wir wollen den allgemeinen Fall zunächst betrachten, dass das Licht durch n parallele Grenzen zwischen $n+1$ Medien zu gehen habe. Die optischen Constanten derselben seien charakterisirt durch die complexen Grössen $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n, \alpha_{n+1}$, die Dicken der zwischen dem ersten und letzten Medium liegenden Zwischenschichten seien resp. l_1, l_2, \dots, l_n . Wenn man die Dicke einer (der k ten) Zwischenschicht beliebig lässt, dagegen die Dicken der anderen Schichten als klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes annimmt, so erhält man den in dem Titel angegebenen Fall.

Wir legen die z -Axe senkrecht zu der Ebene, welcher die Grenzen aller Medien parallel sind, positiv gerechnet vom ersten zum letzten Medium, den Koordinatenanfang in die erste Grenze, die y -Axe senkrecht zur Einfallsebene.

Die Verrückungen u, v, w der Aethertheilchen parallel den Coordinatenachsen x, y, z sind die reellen Theile gewisser complexer Ausdrücke. Da alle auftretenden Gleichungen linear sind, so setze ich u, v, w diesen Ausdrücken gleich, wobei dies aber die obige Bedeutung hat. Die complexen Ausdrücke enthalten eine Exponentialfunction, deren Exponent eine lineare Function der Zeit t und der Coordinaten x und z sind; nur die Coëfficienten von z sind in den verschiedenen Medien verschieden.

Die Schwingungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene lassen sich gesondert behandeln. Ich nehme zunächst letztere vor und setze, indem die oberen Indices: r, d, e andeuten sollen, ob die betrachtete Bewegung einer reflectirten, gebrochenen oder ursprünglich einfallenden Welle angehören,

während die unteren Indices sich auf das Medium beziehen, in welchem die Bewegung stattfindet:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} v_o^e = E^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x + \pi_o s))}, \quad v_o^r = R_o^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x - \pi_o s))}, \\ v_m^d = D_m^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x + \pi_m s))}, \quad v_m^r = R_m^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x - \pi_m s))}, \\ m = 1, 2, \dots, n, \\ v_{n+1}^d = D_{n+1}^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x + \pi_{n+1} s))}. \end{array} \right.$$

In den Formeln ist $\tau = T/2\pi$, wo T die Schwingungsdauer bedeutet. E, R, D, μ, π können complexe Zahlen sein. In den späteren Anwendungen wird E, μ, π_o reell angenommen werden, da das Medium 0 dann als durchsichtig vorausgesetzt werden wird.

Wegen der Differentialgleichungen der Bewegung des Aethers ist:

$$(2) \quad \mu^2 + \pi_m^2 = \frac{1}{\alpha_m}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, n+1.$$

Die Grenzbedingungen lauten:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Für } z = 0 \text{ ist:} \\ v_o^e + v_o^r = v_1^d + v_1^r, \quad \alpha_0 \frac{\partial(v_o^e + v_o^r)}{\partial z} = \alpha_1 \frac{\partial(v_1^d + v_1^r)}{\partial z}, \\ \text{für } z = l_1 \text{ ist:} \\ v_1^d + v_1^r = v_2^d + v_2^r, \quad \alpha_1 \frac{\partial(v_1^d + v_1^r)}{\partial z} = \alpha_2 \frac{\partial(v_2^d + v_2^r)}{\partial z}, \\ \text{allgemein für } z = l_1 + l_2 + \dots + l_m: \\ v_m^d + v_m^r = v_{m+1}^d + v_{m+1}^r, \quad \alpha_m \frac{\partial(v_m^d + v_m^r)}{\partial z} \\ = \alpha_{m+1} \frac{\partial(v_{m+1}^d + v_{m+1}^r)}{\partial z}. \end{array} \right.$$

Setzt man für v die Werthe aus den Gleichungen (1) ein, so entsteht aus (3) unter Benutzung der Abkürzungen (die oberen Indices s sind der Bequemlichkeit halber fortgelassen):

$$D_m e^{-\frac{i}{\tau} \pi_m (l_1 + l_2 + \dots + l_{m-1})} = D'_m, \quad R_m e^{+\frac{i}{\tau} \pi_m (l_1 + l_2 + \dots + l_{m-1})} = R'_m, \\ m = 1, 2, 3, \dots, n, \text{ wobei } l_0 = 0 \text{ anzunehmen ist,}$$

$$D_{n+1} e^{-\frac{i}{\tau} \pi_{n+1} (l_1 + l_2 + \dots + l_n)} = D'_{n+1},$$

folgendes System von Gleichungen:

$$(4) \quad \begin{cases} E + R_0 = D'_1 + R'_1, \\ D'_m e^{-\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} + R'_m e^{+\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} = D'_{m+1} + R'_{m+1}, \\ D'_n e^{-\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} + R'_n e^{+\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} = D'_{n+1}. \end{cases}$$

$$(4') \quad \begin{cases} E - R_0 = \frac{\alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0} (D'_1 - R'_1), \\ D'_m e^{-\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} - R'_m e^{+\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} = \frac{\alpha_{m+1} \pi_{m+1}}{\alpha_m \pi_m} (D'_{m+1} - R'_{m+1}), \\ D'_n e^{-\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} - R'_n e^{+\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} = \frac{\alpha_{n+1} \pi_{n+1}}{\alpha_n \pi_n} D'_{n+1}, \\ m = 1, 2, \dots, n-1. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen ist R_0 und D'_{n+1} als Function von E zu berechnen.

Es möge nun die in der Einfallsebene schwingende Componente betrachtet werden.

Wegen der Incompressibilitäts-Bedingung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad \text{ist zu setzen:}$$

$$(5) \quad \begin{cases} u_0^e = \pi_0 \sqrt{\alpha_0} E^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s + \pi_0 s))}, \\ u_0^r = -\pi_0 \sqrt{\alpha_0} R_0^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s - \pi_0 s))}, \\ u_m^d = \pi_m \sqrt{\alpha_m} D_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s + \pi_m s))}, \\ u_m^r = -\pi_m \sqrt{\alpha_m} R_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s - \pi_m s))}, \\ u_{n+1}^d = \pi_{n+1} \sqrt{\alpha_{n+1}} D_{n+1}^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s + \pi_{n+1} s))}, \\ w_0^e = -\mu \sqrt{\alpha_0} E^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s + \pi_0 s))}, \\ w_0^r = -\mu \sqrt{\alpha_0} R_0^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s - \pi_0 s))}, \\ w_m^d = -\mu \sqrt{\alpha_m} D_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s + \pi_m s))}, \\ w_m^r = -\mu \sqrt{\alpha_m} R_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s - \pi_m s))}, \\ w_{n+1}^d = -\mu \sqrt{\alpha_{n+1}} D_{n+1}^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu s + \pi_{n+1} s))}, \\ m = 1, 2, \dots, n. \end{cases}$$

Als Grenzbedingungen genügt hier die Gleichheit der Verrückungen zu beiden Seiten einer Grenze; d. h. es ist für:

$$(6) \quad \begin{cases} z = l_1 + l_2 + \dots + l_m \\ u_m^d + u_m^r = u_{m+1}^d + u_{m+1}^r, \quad w_m^d + w_m^r = w_{m+1}^d + w_{m+1}^r. \end{cases}$$

Lässt man jetzt wieder den oberen Index p fort und benützt die Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \sqrt{\alpha_0} E &= E', & \sqrt{\alpha_0} R_0 &= R_0', \\ \sqrt{\alpha_m} D_m e^{-\frac{i}{2}\pi_m(l_1+l_2+\dots+l_{m-1})} &= D_m', \\ \sqrt{\alpha_m} R_m e^{+\frac{i}{2}\pi_m(l_1+l_2+\dots+l_{m-1})} &= R_m', \\ m &= 1, 2, \dots, n+1, \end{aligned}$$

so entsteht aus (6) in Verbindung mit (5):

$$(7) \quad \begin{cases} E' + R_0' = D_1' + R_1', \\ D_m' e^{-\frac{i}{2}\pi_m l_m} + R_m' e^{+\frac{i}{2}\pi_m l_m} = D_{m+1}' + R_{m+1}', \\ D_n' e^{-\frac{i}{2}\pi_n l_n} + R_n' e^{+\frac{i}{2}\pi_n l_n} = D_{n+1}'. \end{cases}$$

$$(7) \quad \begin{cases} E' - R_0' = \frac{\pi_1}{\pi_0} (D_1' - R_1'), \\ D_m' e^{-\frac{i}{2}\pi_m l_m} - R_m' e^{+\frac{i}{2}\pi_m l_m} = \frac{\pi_{m+1}}{\pi_m} (D_{m+1}' - R_{m+1}'), \\ D_n' e^{-\frac{i}{2}\pi_n l_n} - R_n' e^{+\frac{i}{2}\pi_n l_n} = \frac{\pi_{n+1}}{\pi_n} D_{n+1}'. \end{cases}$$

Die Gleichungen (7), (7') und (4), (4') sind ganz ähnlich gebaut. Man erkennt, dass man aus einer Formel, welche aus (7) und (7') gewonnen ist, d. h. sich auf die Componente bezieht, welche in der Einfallsebene polarisirt ist, sofort die auf die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente sich beziehende Formel erhält, wenn man in ihr π_m mit α_m multiplicirt, dagegen l_m durch α_m dividirt. Demnach sollen

die nächsten Entwicklungen nur an die letzten Formeln (7) anknüpfen. Ihr Zweck ist D'_{n+1} und R'_0 als Function von E' auszudrücken, d. h. die D'_m und R'_m aus (7) und (7') zu eliminiren.

Wir wollen den Fall betrachten, dass die Dicke der k ten Schicht willkürlich ist, dagegen sollen die Dicken der übrigen Zwischenschichten klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sein.

Wir erhalten gewisse Näherungswerthe für die Amplituden R' und D' , wenn wir die $L_m = 0$ setzen für $m \geq k$. Werden diese Näherungswerthe durch \bar{R} und \bar{D} bezeichnet, so folgt aus (7) und (7'):

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} E' + \bar{R}_0 = \bar{D}_1 + \bar{R}_1, \\ \bar{D}_1 + \bar{R}_1 = \bar{D}_2 + \bar{R}_2, \\ \dots \dots \dots \bar{D}_{k-1} + \bar{R}_{k-1} = \bar{D}_k + \bar{R}_k, \\ \bar{D}_k e^{-\frac{i}{2}\pi k l_k} + \bar{R}_k e^{+\frac{i}{2}\pi k l_k} = \bar{D}_{k+1} + \bar{R}_{k+1}, \\ \bar{D}_{k+1} + \bar{R}_{k+1} = \bar{D}_{k+2} + \bar{R}_{k+2}, \\ \dots \dots \dots \bar{D}_n + \bar{R}_n = \bar{D}_{n+1}. \\ E' - \bar{R}_0 = \frac{\pi_1}{\pi_0} (\bar{D}_1 - \bar{R}_1), \\ \bar{D}_1 - \bar{R}_1 = \frac{\pi_2}{\pi_1} (\bar{D}_2 - \bar{R}_2), \\ \dots \dots \dots \bar{D}_{k-1} - \bar{R}_{k-1} \frac{\pi_k}{\pi_{k-1}} (\bar{D}_k - \bar{R}_k), \\ \bar{D}_k e^{-\frac{i}{2}\pi k l_k} - \bar{R}_k e^{+\frac{i}{2}\pi k l_k} = \frac{\pi_{k+1}}{\pi_k} (\bar{D}_{k+1} - \bar{R}_{k+1}), \\ \bar{D}_{k+1} - \bar{R}_{k+1} = \frac{\pi_{k+2}}{\pi_{k+1}} (\bar{D}_{k+2} - \bar{R}_{k+2}), \\ \dots \dots \dots \bar{D}_n - \bar{R}_n = \frac{\pi_{n+1}}{\pi_n} \bar{D}_{n+1}. \end{array} \right.$$

Aus diesen Gleichungen folgt durch Addition der k ersten und $n + 1 - k$ letzten:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} E' + \bar{R}_0 = \bar{D}_k + \bar{R}_k, \\ E' - \bar{R}_0 = \frac{\pi_k}{\pi_0} (\bar{D}_k - \bar{R}_k), \\ \bar{D}_k e^{-\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k} + \bar{R}_k e^{+\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k} = \bar{D}_{n+1}, \\ \bar{D}_k e^{-\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k} - \bar{R}_k e^{+\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k} = \frac{\pi_{n+1}}{\pi_k} \bar{D}_{n+1}. \end{array} \right.$$

Aus den beiden obersten Gleichungen folgt leicht:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} E' \left(1 + \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) + \bar{R}_0 \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) = 2 \bar{D}_k, \\ E' \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) + \bar{R}_0 \left(1 + \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) = 2 \bar{R}_k, \end{array} \right.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen von (9) folgt:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2 \bar{D}_k = \bar{D}_{n+1} \left(1 + \frac{\pi_{n+1}}{\pi_k}\right) e^{+\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k}, \\ 2 \bar{R}_k = \bar{D}_{n+1} \left(1 - \frac{\pi_{n+1}}{\pi_k}\right) e^{-\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k}, \end{array} \right.$$

Setzt man die Gleichungen (11) in (10) ein, so folgen unter Benutzung der Abkürzungen:

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} e^{+\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k} = p, \quad e^{-\frac{i}{\pi_k} \pi_k l_k} = q, \\ M^p = p (\pi_0 - \pi_k) (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_0 + \pi_k) (\pi_{n+1} - \pi_k), \\ N^p = p (\pi_0 + \pi_k) (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_0 - \pi_k) (\pi_{n+1} - \pi_k), \end{array} \right.$$

folgende Gleichungen:

$$(13) \quad \bar{R}_0 = E' \frac{M^p}{N^p}, \quad \bar{D}_{n+1} = E' \frac{4 \pi_0 \pi_k}{N^p}.$$

Da ferner nach (12) ist:

$$N^p + M^p = 2 \pi_0 \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_{n+1} - \pi_k)\},$$

$$N^p - M^p = 2 \pi_k \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) + q (\pi_{n+1} - \pi_k)\},$$

so folgt aus (13):

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} E' + \bar{R}_0 = E' \frac{2 \pi_0}{N^p} \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_{n+1} - \pi_k)\}, \\ E' - \bar{R}_0 = E' \frac{2 \pi_k}{N^p} \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) + q (\pi_{n+1} - \pi_k)\}, \end{array} \right.$$

Die Formeln (13) geben die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes beim Durchgang durch eine planparallele Platte, welche keine Oberflächenschichten besitzt, also z. B. auch die Theorie der Newton'schen Farbenringe im polarisirten Lichte; allerdings nur für die in der Einfallsebene polarisirte Componente.

Kehren wir zu den Gleichungen (7) zurück, so lässt sich, falls man nur bis auf erste Ordnung in l_m geht, für

$$e^{\pm \frac{i}{\tau} \pi_m l_m} \text{ schreiben } 1 \pm \frac{i}{\tau} \pi_m l_m,$$

falls m von k verschieden ist. Die Formeln (7) werden daher:

$$(15) \left\{ \begin{array}{l} E' + R_0' = D_1' + R_1', \\ D_1' + R_1' - \frac{i}{\tau} \pi_1 l_1 (D_1' - R_1') = D_2' + R_2', \\ D_2' + R_2' - \frac{i}{\tau} \pi_2 l_2 (D_2' - R_2') = D_3' + R_3', \\ \dots \dots \dots \\ D_{k-1}' + R_{k-1}' - \frac{i}{\tau} \pi_{k-1} l_{k-1} (D_{k-1}' - R_{k-1}') = D_k' + R_k', \\ q D_k' + p R_k' = D_{k+1}' + R_{k+1}', \\ D_{k+1}' + R_{k+1}' - \frac{i}{\tau} \pi_{k+1} l_{k+1} (D_{k+1}' - R_{k+1}') = D_{k+2}' + R_{k+2}', \\ \dots \dots \dots \\ D_n' + R_n' - \frac{i}{\tau} \pi_n l_n (D_n' - R_n') = D_{n+1}'. \end{array} \right.$$

Die Formeln (7) ergeben:

$$(15') \left\{ \begin{array}{l} \pi_0 (E' - R_0') = \pi_1 (D_1' - R_1'), \\ \pi_1 \left\{ D_1' - R_1' - \frac{i}{\tau} \pi_1 l_1 (D_1' + R_1') \right\} = \pi_2 (D_2' - R_2'), \\ \pi_2 \left\{ D_2' - R_2' - \frac{i}{\tau} \pi_2 l_2 (D_2' + R_2') \right\} = \pi_3 (D_3' - R_3'), \\ \dots \dots \dots \\ \pi_{k-1} \left\{ D_{k-1}' - R_{k-1}' - \frac{i}{\tau} \pi_{k-1} l_{k-1} (D_{k-1}' + R_{k-1}') \right\} \\ \quad \quad \quad = \pi_k (D_k' - R_k'), \\ \pi_k \{ q D_k' - p R_k' \} = \pi_{k+1} (D_{k+1}' - R_{k+1}'), \\ \pi_{k+1} \left\{ D_{k+1}' - R_{k+1}' - \frac{i}{\tau} \pi_{k+1} l_{k+1} (D_{k+1}' + R_{k+1}') \right\} \\ \quad \quad \quad = \pi_{k+2} (D_{k+2}' - R_{k+2}'), \\ \dots \dots \dots \\ \pi_n \left\{ D_n' - R_n' - \frac{i}{\tau} \pi_n l_n (D_n' + R_n') \right\} = \pi_{n+1} \cdot D_{n+1}'. \end{array} \right.$$

In den Formeln (15) und (15') ist es mit Rücksicht auf die erstrebte Annäherung erlaubt, für diejenigen D_m' und R_m' , welche den Factor l_m enthalten, ihre Näherungswerthe \bar{D}_m und \bar{R}_m einzuführen.

Thut man dieses, so folgt durch Addition der k ersten und $n+1-k$ letzten Gleichungen von (15) und (15'):

$$(16) \quad \begin{cases} E' + R_0' - \frac{i}{\tau} \pi_0 (E' - \bar{R}_0) \cdot A_1 = D_k' + R_k', \\ q D_k' + p R_k' - \frac{i}{\tau} \pi_{n+1} \bar{D}_{n+1} \cdot A_2 = D_{n+1}', \\ \pi_0 (E' - R_0') - \frac{i}{\tau} (E' + \bar{R}_0) \cdot B_1 = \pi_k (D_k' - R_k'), \\ \pi_k (q D_k' - p R_k') - \frac{i}{\tau} \bar{D}_{n+1} \cdot B_2 = \pi_{n+1} D_{n+1}', \end{cases}$$

wo gesetzt ist:

$$(17) \quad \begin{cases} A_1^p = \sum_1^{k-1} l_m, & A_2^p = \sum_{k+1}^n l_m, \\ B_1^p = \sum_1^{k-1} \pi_m^2 l_m, & B_2^p = \sum_{k+1}^n \pi_m^2 l_m. \end{cases}$$

Mit Rücksicht auf die Formeln (13) und (14) wird (16) zu:

$$(18) \quad \begin{cases} E' \left\{ 1 - \frac{2i}{\tau} \pi_0 \pi_k A_1^p \frac{p(\pi_{n+1} + \pi_k) + q(\pi_{n+1} - \pi_k)}{N^p} \right\} + R_0' \\ \quad \quad \quad = (D_k' + R_k'), \\ q D_k' + p R_k' - \frac{4i}{\tau} \pi_0 \pi_k \pi_{n+1} E' \frac{A_2^p}{N^p} = D_{n+1}', \\ E' \pi_0 \left\{ 1 - \frac{2i}{\tau} B_1^p \frac{p(\pi_{n+1} + \pi_k) - q(\pi_{n+1} - \pi_k)}{N^p} \right\} - R_0' \pi_0 \\ \quad \quad \quad = \pi_k (D_k' - R_k'), \\ \pi_k (q D_k' - p R_k') - \frac{4i}{\tau} \pi_0 \pi_k E' \frac{B_2^p}{N^p} = \pi_{n+1} D_{n+1}'. \end{cases}$$

Aus diesen vier Gleichungen ist D_k' und R_k' zu eliminiren, um R_0' und D_{n+1}' als Function von E' auszudrücken.

Setzt man:

$$(19) \quad \begin{cases} p(\pi_{n+1} + \pi_k) + q(\pi_{n+1} - \pi_k) = a_1^p, \\ p(\pi_0 + \pi_k) + q(\pi_0 - \pi_k) = a_2^p, \\ p(\pi_{n+1} + \pi_k) - q(\pi_{n+1} - \pi_k) = b_1^p, \\ p(\pi_0 + \pi_k) - q(\pi_0 - \pi_k) = b_2^p, \end{cases}$$

so wird:

$$(20) \begin{cases} D'_{n+1} = 4E' \frac{\pi_0 \pi_k}{N^p} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau N^p} \left(\pi_0 \pi_k a_1^p A_1^p + \pi_{n+1} \pi_k a_2^p A_2^p \right) \right. \\ \quad \left. + b_1^p B_1^p + b_2^p B_2^p \right\}, \\ R'_0 = E' \frac{M^p}{N^p} \left\{ 1 + \frac{2i\pi_0}{\tau N^p M^p} \left(\pi_k^2 (a_1^p)^2 A_1^p + 4\pi_k^2 \pi_{n+1}^2 A_2^p \right) \right. \\ \quad \left. - (b_1^p)^2 B_1^p - 4\pi_k^2 B_2^p \right\}, \end{cases}$$

Diese Formeln beziehen sich auf die Componente, welche parallel zur Einfallsebene polarisirt ist. Nach der Bemerkung der p. 133 gewinnt man sofort die entsprechenden Formeln für die Componente, welche senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, wenn man in (20) π_n mit α_n multiplicirt, L_n durch α_n dividirt.

Ich führe wieder die nach (1) und (5) definirten Amplituden ein, schreibe R für R_0 und D für D_{n+1} , und nenne die auf das letzte Medium sich beziehenden Grössen α_{n+1} , π_{n+1} : α' und π' , ferner die auf die Platte bezüglichen Grössen α_k , π_k , l_k resp. α_1 , π_1 , d . Bei continuirlicher Aenderung der Constitution der Oberflächenschichten gehen die Summenzeichen der Formeln (17) in Integrale über. Die auf die zwischen dem Medium 0 und dem Medium 1 befindliche Oberflächenschicht sich beziehenden Integrale sollen durch den an die Variable dl angehängten Index 1, die auf die zweite Oberflächenschicht bezüglichen Integrale durch den Index 2 bezeichnet werden.

Ich schreibe die schliesslich resultirenden Formeln hier zusammen:

Führt man die Abkürzungen ein:

$$e^{+\frac{i}{\tau} \pi_1 d} = p, \quad e^{-\frac{i}{\tau} \pi_1 d} = q,$$

$$M^p = p(\pi_0 - \pi_1)(\pi' + \pi_1) - q(\pi_0 + \pi_1)(\pi' - \pi_1),$$

$$N^p = p(\pi_0 + \pi_1)(\pi' + \pi_1) - q(\pi_0 - \pi_1)(\pi' - \pi_1),$$

$$M^s = p(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1),$$

$$N^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1),$$

$$A_1^p = \int dl_1, \quad A_2^p = \int dl_2, \quad B_1^p = \int \pi^2 dl_1, \quad B_2^p = \int \pi^2 dl_2,$$

$$A_1^s = \int \frac{dl_1}{\alpha}, \quad A_2^s = \int \frac{dl_2}{\alpha}, \quad B_1^s = \int \alpha \pi^2 dl_1, \quad B_2^s = \int \alpha \pi^2 dl_2,$$

$$(21) \begin{cases} p(\pi' + \pi_1) + q(\pi' - \pi_1) = a_1^p, & p(\pi_0 + \pi_1) + q(\pi_0 - \pi_1) = a_2^p, \\ p(\pi' + \pi_1) - q(\pi' - \pi_1) = b_1^p, & p(\pi_0 + \pi_1) - q(\pi_0 - \pi_1) = b_2^p, \\ p(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) + q(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1) = a_1^s, \\ p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) + q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1) = a_2^s, \\ p(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1) = b_1^s, \\ p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1) = b_2^s. \end{cases}$$

so wird:

$$R^s = E^s \frac{M^p}{N^s} \left\{ 1 + \frac{2i\alpha_0\pi_0}{\tau M^p N^s} \left(\alpha_1^2 \pi_1^2 (a_1^s)^2 A_1^s + 4\alpha_1^2 \pi_1^2 \alpha'^2 \pi'^2 A_2^s \right) - (b_1^s)^2 B_1^s - 4\alpha_1^2 \pi_1^2 B_2^s \right\},$$

$$R^p = E^p \frac{M^p}{N^p} \left\{ 1 + \frac{2i\pi_0}{\tau M^p N^p} \left(\pi_1^2 (a_1^p)^2 A_1^p + 4\pi_1^2 \pi'^2 A_2^p \right) - (b_1^p)^2 B_1^p - 4\pi_1^2 B_2^p \right\},$$

$$D^s = 4E^s e^{\frac{i}{\tau} \pi' (A_1^p + A_2^p + d)} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{N^s} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau N^s} \left(\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1 a_1^s A_1^s + \alpha' \pi' \alpha_1 \pi_1 a_2^s A_2^s + b_1^s B_1^s + b_2^s B_2^s \right) \right\},$$

$$D^p = 4E^p e^{\frac{i}{\tau} \pi' (A_1^p + A_2^p + d)} \cdot \frac{\sqrt{\alpha_0} \frac{\pi_0 \pi_1}{N^p}}{\sqrt{\alpha}} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau N^p} (\pi_0 \pi_1 a_1^p A_1^p + \pi' \pi_1 a_2^p A_2^p + b_1^p B_1^p + b_2^p B_2^p) \right\}.$$

In diesen Formeln treten vier für jede der beiden Oberflächenschichten charakteristische Grössen A^p , B^p , A^s , B^s auf. Dieselben sind aber wegen der Relation $\mu^2 + \pi^2 = 1/\alpha$ nicht unabhängig voneinander, sie reduciren sich vielmehr auf je drei voneinander unabhängige.

Wir wollen zunächst den Fall näher ins Auge fassen, dass die Dicke d der Platte verschwindet. Wir haben dann den Fall der Reflexion und Brechung des Lichtes an nur einer Grenze, zwischen welcher sich eine Oberflächenschicht befindet, ein Fall, welchen ich früher behandelt habe, aber nicht in der hier gegebenen Vollständigkeit.

Für $d = 0$ ist:

$$p = q = 1, \quad M^p = 2\pi_1(\pi_0 - \pi'), \quad N^p = 2\pi_1(\pi_0 + \pi'),$$

$$M^s = 2\alpha_1\pi_1(\alpha_0\pi_0 - \alpha'\pi'), \quad N^s = 2\alpha_1\pi_1(\alpha_0\pi_0 + \alpha'\pi'),$$

$$a_1^p = 2\pi', \quad b_1^p = 2\pi_1, \quad a_2^p = 2\pi_0, \quad b_2^p = 2\pi_1,$$

$$a_1^s = 2\alpha'\pi', \quad b_1^s = 2\alpha_1\pi_1, \quad a_2^s = 2\alpha_0\pi_0, \quad b_2^s = 2\alpha_1\pi_1.$$

Setzt man:

$$(21') \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1^s + A_2^s = A^s, \quad B_1^s + B_2^s = B^s, \\ A_1^p + A_2^p = A^p, \quad B_1^p + B_2^p = B^p, \end{array} \right.$$

so beziehen sich diese Summen auf die ganze vorhandene Oberflächenschicht. Nach (21) wird:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} R^s = E^s \frac{\alpha_o \pi_o - \alpha' \pi'}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_o \pi_o}{\alpha_o^2 \pi_o^2 - \alpha'^2 \pi'^2} (\alpha'^2 \pi'^2 A^s - B^s) \right\}, \\ R^p = E^p \frac{\pi_o - \pi'}{\pi_o + \pi'} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\pi_o}{\pi_o^2 - \pi'^2} (\pi'^2 A^p - B^p) \right\}, \\ D^s = 2 E^s e^{\frac{i}{\tau} \pi' A^p} \frac{\alpha_o \pi_o}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{(\alpha_o \pi_o \alpha' \pi' A^s + B^s)}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \right\}, \\ D^p = 2 E^p e^{\frac{i}{\tau} \pi' A^p} \frac{\sqrt{\alpha_o} \pi_o}{\sqrt{\alpha'} \pi_o + \pi'} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_o \pi' A^p + B^p}{\pi_o + \pi'} \right\}. \end{array} \right.$$

Die beiden ersten Formeln sind identisch mit den früher l. c. p. 877 abgeleiteten. Es treten noch vier von der Constitution der Oberflächenschicht abhängige Grössen auf, welche aber nach der Bemerkung der p. 139 von drei voneinander unabhängigen Grössen abhängen.

Anders verhält sich die Sache, wenn wir von den absoluten Amplitudenverhältnissen R^s/E , R^p/E , D^s/E , D^p/E zu den relativen R^s/R^p , D^s/D^p übergehen, Grössen, welche der Beobachtung weit zugänglicher sind, als erstere.

Mit Berücksichtigung der Relationen (2) folgt aus (22):

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R^s}{R^p} = \frac{E^s}{E^p} \frac{\alpha_o \pi_o - \alpha' \pi'}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \frac{\pi_o + \pi'}{\pi_o - \pi'} \left(1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_o \pi_o \mu^2}{\alpha_o^2 \pi_o^2 - \alpha'^2 \pi'^2} \int \frac{(\alpha' - \alpha)(\alpha_o - \alpha)}{\alpha} dl \right), \\ \frac{D^s}{D^p} = \frac{E^s}{E^p} \frac{\sqrt{\alpha_o \alpha'} (\pi_o + \pi')}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \left(1 + \frac{i}{\tau} \frac{\mu^2}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \int \frac{(\alpha' - \alpha)(\alpha_o - \alpha)}{\alpha} dl \right). \end{array} \right.$$

Sowohl bei Reflexion, wie bei Brechung tritt also nur eine von der Natur der Oberflächenschicht abhängende Constante auf, nämlich:

$$C = \frac{1}{\tau} \int \frac{(\alpha' - \alpha)(\alpha_o - \alpha)}{\alpha} dl.$$

Wenn diese bekannt ist, so ergibt sich aus ihr der Einfluss, welchen die Oberflächenschicht auf die relativen Amplitudenverhältnisse und Phasenverzögerungen sowohl des

gebrochenen, wie reflectirten (auch des total reflectirten) Lichtes besitzt.

Es soll jetzt dieser Einfluss für *durchsichtige Medien* berechnet werden. Für diese ist α_0 , π_0 und α' reell. Ebenso ist die Oberflächenschicht durchsichtig, d. h. es ist auch α reell. Im Falle, dass keine Totalreflexion eintritt, ist π' reell. Dieser Fall soll zunächst untersucht werden. Das einfallende Licht soll linear im Azimuth 45° gegen die Einfallsebene polarisirt sein. Dann ist $E^s/E^p = 1$. Setzt man:

$$\frac{R^s}{R^p} = \rho_r e^{i\Delta_r}, \quad \frac{D^s}{D^p} = \rho_d e^{i\Delta_d},$$

wo die ρ und Δ reell sind, so bezeichnen diese die relativen Amplitudenverhältnisse und Phasendifferenzen im reflectirten und gebrochenen Lichte. Aus der Gleichung (23) ergibt sich, da Glieder von der Ordnung $(d\lambda)^3$ gegen 1 vernachlässigt werden, dass ρ_r und ρ_d durch die Oberflächenschicht nicht beeinflusst werden, abgesehen bei den Einfallswinkeln, für die sie bei fehlender Oberflächenschicht verschwinden würden. ρ_d verschwindet unter keinem Einfallswinkel, ρ_r verschwindet für denjenigen Winkel (Polarisationswinkel), für welchen ist:

$$\alpha_0 \pi_0 - \alpha' \pi' = 0.$$

ρ_r besitzt unter diesem Winkel den Werth:

$$(24) \quad \overline{\rho_r} = 2 \frac{\pi_0 + \pi'}{\pi_0 - \pi'} \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{(\alpha_0 \pi_0 + \alpha' \pi')^2} C.$$

Ferner ist:

$$(25) \quad \text{tg } \Delta_r = 2 \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha'^2 \pi'^2} C, \quad \text{tg } \Delta_d = \frac{\mu^2}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha' \pi'} C.$$

Nach den Gleichungen (1) und (2) ist nun zu setzen, falls φ den Einfallswinkel bedeutet:

$$(29) \quad \mu = \frac{\sin \varphi}{\sqrt{\alpha_0}} = \frac{\sin \varphi'}{\sqrt{\alpha'}}, \quad \pi_0 = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{\alpha_0}}, \quad \pi' = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{\alpha'}}.$$

Die α bedeuten die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in den bezüglichen Medien. Setzen wir dieselbe im leeren Raum gleich 1, so ist:

$$(26) \quad \sqrt{\alpha_0} = \frac{1}{n_0}, \quad \sqrt{\alpha'} = \frac{1}{n'},$$

wo n_0 und n' die Brechungs-exponenten der beiden Medien gegen den leeren Raum bedeuten.

Nach (26) ist:

$$\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha'^2 \pi'^2 = \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left(1 - \frac{n_0^2}{n^2} \operatorname{tg}^2 \varphi \right) \cos^2 \varphi.$$

Führt man nun den Brechungsexponenten $n = 1/\sqrt{\alpha}$ der Oberflächenschicht im Elemente dl gegen den leeren Raum ein, so schreibt sich unter Rücksicht auf die Beziehung $1/\tau = 2\pi/\lambda$, wo λ die Wellenlänge des Lichtes im leeren Raum bedeutet; der Ausdruck für C :

$$C = \frac{2\pi}{\lambda} \int \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) n^2 dl,$$

und nach (25) wird:

$$(27) \quad \operatorname{tg} A_r = \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\frac{n_0^2}{n'^2} \operatorname{tg}^2 \varphi - 1} \cdot \frac{n_0}{\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2}} \frac{4\pi}{\lambda} \int \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} \right) n^2 dl.$$

Nach Cauchy¹⁾ ist, falls man Glieder, die von der zweiten Ordnung des sogenannten Ellipticitätscoefficienten sind, vernachlässigt und A_r so rechnet, dass es Null ist bei streifender, $\pm \pi$ bei senkrechter Incidenz²⁾:

$$- \operatorname{tg} A_r = \varepsilon \sin \varphi [\operatorname{tg} (\varphi + \varphi') + \operatorname{tg} (\varphi - \varphi')].$$

Hierin ist ε der Ellipticitätscoefficient, d. h. eine von φ und φ' unabhängige Grösse. Die Cauchy'sche Formel lässt sich transformiren in:

$$(27') \quad \operatorname{tg} A_r = + 2\varepsilon \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\frac{n_0^2}{n'^2} \operatorname{tg}^2 \varphi - 1},$$

d. h. es besteht völlige Identität mit der Formel (27), welche sich aus der Vorstellung der Oberflächenschichten ergibt:

Der Ellipticitätscoefficient ε hat dabei folgende Bedeutung:

$$(28) \quad \varepsilon = + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n'^2 n_0^2}{n'^2 - n_0^2} \int dl \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} \right) n^2.$$

Aus (24) folgt:

$$(29) \quad \overline{\varphi} = \frac{\varepsilon}{2 \cos \varphi},$$

wo $\overline{\varphi}$ den Polarisationswinkel der reinen Fläche bedeutet, d. h. es ist $\operatorname{tg} \overline{\varphi} = n'/n_0$. Auch die Relation (29) folgt aus

1) Cauchy, Compt. rend. 28. p. 124. 1849.

2) Es gilt das positive Zeichen für diejenige elliptische Reflexion, welche Jamin positive nennt.

der Cauchy'schen Theorie. Beide Relationen (27) und (29) sind durch Beobachtungen von Jamin¹⁾ und Quincke²⁾ bestätigt worden.

Fällt das Licht vom Medium ' nach dem Medium 0 ein, so vertauschen π_0 , π' , α_0 , α' in den Formeln (23) ihre Rollen. Es folgt nach einfacher Rechnung, falls die bei dieser Reflexion erhaltene Phasenverzögerung Δ_r durch Δ'_r bezeichnet wird:

$$(27') \quad \operatorname{tg} \Delta'_r = -2\varepsilon \frac{n' \sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{n_0 n'^2 \operatorname{tg}^2 \varphi' - 1},$$

wo φ' den Einfallswinkel bezeichnet. Δ'_r ist bedeutend in der Nähe von $\operatorname{tg} \varphi' = n'/n_0$. Man erkennt, dass für diese Winkel der Ellipticitätscoefficient, der für Δ'_r maassgebend ist, n'/n_0 mal so gross ist, als der für Δ_r maassgebende ist. Ausserdem hat die elliptische Reflexion das entgegengesetzte Vorzeichen der früheren. Beide Resultate stehen mit den Beobachtungen von Quincke im Einklang.

Aus (23) folgt:

$$\bar{\varrho}'_r = \bar{\varrho}_r \cdot \frac{\alpha' \pi'}{\alpha_0 \pi_0},$$

oder, da $\bar{\varrho}_r$ sowohl, als $\bar{\varrho}'_r$ sich auf denjenigen Einfallswinkel bezieht, für welchen $\alpha' \pi' = \alpha_0 \pi_0$ ist, so folgt:

$$\bar{\varrho}'_r = \bar{\varrho}_r.$$

Letztere Relation ist ebenfalls von Quincke bestätigt.

Was das Vorzeichen der Ellipticität anbelangt, so erhält man eine positive im Sinne der Jamin'schen Bezeichnung für positive ε . — Nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Oberflächenschicht aus nur einer einzigen Schicht mit dem Brechungsexponenten n und der Dicke l bestände, so ergibt sich aus (28), dass die elliptische Polarisation bei der Reflexion im optisch dünneren Medium positiv oder negativ ist, je nachdem der Brechungsexponent der Oberflächenschicht zwischen den der anliegenden Medien oder ausserhalb derselben liegt.

Für diese vereinfachte Annahme der Constitution der Oberflächenschicht folgt aus (28):

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 263. 1850.

2) Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 355. 1866.

$$2\pi n_0 \left(\frac{n^2}{n_0^2} - 1 \right) \left(\frac{n^2}{n_0^2} - \frac{n'^2}{n_0^2} \right) + \frac{n^2}{n_0^2} \frac{\lambda}{l} \left(\frac{n^2}{n_0^2} - 1 \right) = 0.$$

oder für:

$$\frac{\varepsilon \left(\frac{n'^2}{n_0^2} - 1 \right)}{2\pi n_0} \frac{\lambda}{l} = a:$$

$$\frac{n^2}{n_0^2} = \frac{1 + \frac{n'^2}{n_0^2} - a \pm \sqrt{\left(1 + \frac{n'^2}{n_0^2} - a\right)^2 - 4 \frac{n'^2}{n_0^2}}}{2}.$$

Bei negativem a , d. h. bei negativer elliptischer Polarisation erhält man zu jedem Werthe der angenommenen Dicke l der Oberflächenschicht zwei reelle Werthe ihres Brechungsexponenten n . Bei positivem a , d. h. positiver elliptischer Polarisation erhält man dagegen nicht für jede Dicke l , welche man annehmen will, reelle Werthe von n . Es muss sein:

$$1 + \frac{n'^2}{n_0^2} - a > \frac{2n'}{n_0}, \text{ d. h. } a < \left(\frac{n'}{n_0} - 1 \right)^2,$$

oder mit Berücksichtigung des Werthes von a :

$$\frac{l}{\lambda} > \frac{\varepsilon}{2\pi} \cdot \frac{n' + n_0}{n' - n_0}.$$

Man erhält also eine untere Grenze für die Dicke der Oberflächenschicht. Falls man diesen Grenzwert für l wirklich annimmt, ergibt sich der zugehörige Werth ihres Brechungsexponenten zu: $n = \sqrt{n' n_0}$. Für grössere Werthe des l weicht n von diesem Werthe um einen positiven oder negativen Betrag ab, aber stets liegt es zwischen n_0 und n' .

Auch wenn die Oberflächenschicht nicht homogen ist, ist der angegebene Werth eine untere Grenze für die Dicke der Oberflächenschicht. Denn falls der Brechungsexponent derselben an irgend einer Stelle von dem Werthe $\sqrt{n' n_0}$ abweicht, so ist, um einen Ellipticitätscoefficienten von bestimmter Grösse ε zu erzeugen, dazu eine grössere Dicke der Oberflächenschicht erforderlich, als wenn der Brechungsexponent jenen Werth besässe. Die untere Grenze einer homogenen Oberflächenschicht ist also zugleich die untere Grenze einer beliebigen.

Um eine Vorstellung von dem Betrage dieser unteren Grenze zu geben, wie er in praxi erreicht wird, lasse ich

hier eine Berechnung folgen, welche sich auf vier von Jamin¹⁾ in Luft beobachtete Substanzen bezieht.

Substanz	$\frac{n'}{n_0}$	s	$\frac{l}{\lambda}$
Diamant . . .	2,484	0,0180	0,0068
Flintglas . . .	1,714	0,0170	0,0108
Quarz . . .	1,580	0,0112	0,0085
Kronglas . . .	1,487	0,0075	0,0061

Diese Dicken der Oberflächenschichten sind so klein, dass die Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung in der Entwicklung des Ausdrucks $e^{\frac{i}{2}\pi_1 l}$ unbedingt zulässig ist.

Die hier berechneten Werthe für die untere Grenze der Dicke der Oberflächenschicht können natürlich bei anderer Politur der Substanzen andere Werthe erreichen, da sich s damit ändert.

Aus der zweiten der Gleichungen (25) folgt in Verbindung mit (26) und (28):

$$(30) \quad \operatorname{tg} \Delta_d = -s \sin \varphi \operatorname{tg} (\varphi - \varphi').$$

Erfolgt die Brechung beim Uebergang aus dem Medium' nach dem Medium⁰, so folgt, da nach (28) s dadurch mit $-n'/n_0$ multiplicirt wird:

$$(30') \quad \operatorname{tg} \Delta'_d = +s \sin \varphi' \cdot \frac{n'}{n_0} \operatorname{tg} (\varphi' - \varphi) = -s \sin \varphi \operatorname{tg} (\varphi - \varphi').$$

Es ist also $\Delta_d = \Delta'_d$. Auch die Gleichungen (30) und (30') befinden sich noch in Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Formeln.

Die Verzögerung, welche durch Brechung hervorgerufen wird, ist stets sehr klein. Sie erreicht den höchsten Betrag für $\varphi = \frac{1}{2}\pi$, nämlich:

$$\operatorname{tg} \Delta_d = -s \frac{\sqrt{n'^2 - n_0^2}}{n_0}.$$

Dieser Betrag würde für den von Jamin (cf. oben) beobachteten Diamant den Werth $2,3^\circ$, für Kronglas $\frac{1}{3}^\circ$ besitzen. Mit guten Instrumenten ist noch eine Verzögerung von $\frac{1}{1000} \lambda$ entsprechend $0,36^\circ$ zu constatiren. Der Werth von Δ_d fällt sonach im allgemeinen nicht unter die

1) Jamin, l. c. p. 303.

Grenze des Messbaren, immerhin wird aber seine Beobachtung besondere Vorsichtsmaassregeln verlangen, damit die kleine Verzögerung nicht überdeckt wird durch grössere Phasenunterschiede, welche der Anisotropie der brechenden Substanz ihre Entstehung verdanken. Daher sind diese Beobachtungen nur in Flüssigkeiten anzustellen.

Hr. Quincke hat in der That die bei der Brechung stattfindenden Verzögerungen nicht mit genügender Sicherheit und mit den Formeln übereinstimmend finden können; eine nochmalige Prüfung derselben mit möglichst genauen Messungsmethoden wäre also erwünscht.

Bei *totaler Reflexion* im dichteren Medium (es sei $\pi' > \pi_0$) ist π' imaginär $= i\pi_1$, und nach (23):

$$\varrho_r e^{i\delta_r} = \frac{\mu^2 - i\pi_0\pi_1}{\mu^2 + i\pi_0\pi_1} (1 + i\delta),$$

wo δ reell ist. Durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile folgt:

$$\varrho_r = 1,$$

d. h. die Amplitude wird durch die Oberflächenschicht mehr beeinflusst. Ferner ist:

$$\Delta_r = \Delta_r^0 + \Delta'_r,$$

wo Δ_r^0 die Phasendifferenz ist, wie sie ohne Oberflächenschicht stattfinden würde, und durch die Formel bestimmt ist:

$$(31) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r^0 = - \frac{\sqrt{\sin^2 \varphi' - \frac{\pi_0^2}{\pi'^2}}}{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'} \quad \text{oder:}$$

$$(31') \quad \cos \frac{1}{2} \Delta_r^0 = \frac{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{\sqrt{\operatorname{tg}^2 \varphi' - \frac{\pi_0^2}{\pi'^2}}},$$

wo φ' den Einfallswinkel bedeutet, während Δ'_r die durch Vorhandensein der Oberflächenschicht hervorgerufene Correction an Δ_r bedeutet, und, da in ihr π' nur quadratisch vorkommt, durch dieselbe Formel (27'') wie bei gewöhnlicher Reflexion ausgedrückt wird, d. h. durch:

$$(32) \quad \operatorname{tg} \Delta'_r = - 2\varepsilon \frac{\pi' \sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{\pi_0 \frac{\pi'^2}{\pi_0^2} \operatorname{tg}^2 \varphi' - 1} = - 2\varepsilon \frac{\pi_0}{\pi'} \frac{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{\operatorname{tg}^2 \varphi' - \frac{\pi_0^2}{\pi'^2}}.$$

Man erhält aus (31) und (32):

$$(33) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r^0 - \varepsilon \frac{\pi_0}{\pi'} \frac{1}{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}.$$

Diese Formel differirt von der von Cauchy gegebenen¹⁾:

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r^0 - \varepsilon \cos \varphi'.$$

Diese letztere Formel muss aber nothwendig einen Fehler enthalten, weil sonst Δ_r nicht stetig abnehmen würde beim Uebergang von der gewöhnlichen zur totalen Reflexion.

Der Einfluss der Oberflächenschicht ist um so grösser, je kleiner φ' ist; er erreicht also sein Maximum für den Grenzwinkel der Totalreflexion, für welchen ist $\sin \bar{\varphi}' = n_0/n'$ und $\Delta_r^0 = 0$. In diesem Falle ist:

$$(34) \quad \operatorname{tg} \bar{\Delta}_r' = 2\varepsilon \sqrt{\frac{n'^2}{n_0^2} - 1} = \frac{2\varepsilon}{\operatorname{tg} \varphi'}.$$

$\bar{\Delta}_r'$ ist also doppelt so gross, als der bei der Brechung erreichte grösste Werth $\bar{\Delta}_a$. Wenn er also auch bei den meisten Substanzen sehr klein ist, so fällt er doch in die Grenze des mit guten Instrumenten Messbaren. Auch hier müssten die Beobachtungen in Flüssigkeiten angestellt werden, um die Formel zu prüfen.

Den bisherigen Beobachtungen von Jamin über Totalreflexion ist kein Werth für Δ_r' zu entnehmen.

Ich wende mich jetzt wieder zu dem allgemeinen Fall des Durchgangs des Lichtes durch eine durchsichtige Platte von der Dicke d ; die für diesen Fall gültigen Formeln sind in dem System (21) enthalten. Wir wollen sie für die Annahme $\alpha_0 = \alpha'$ specialisiren, d. h. die Platte befinde sich zwischen zwei gleichen Medien. In diesem Falle ist:

$$(35) \quad \begin{cases} M^p = (p - q)(\pi_0^2 - \pi_1^2), & N^p = p(\pi_0 + \pi_1)^2 - q(\pi_0 - \pi_1)^2, \\ M^s = (p - q)(\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2), & N^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2 \\ & \quad - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)^2 \\ a_1^p = a_2^p = p(\pi_0 + \pi_1) + q(\pi_0 - \pi_1), \\ b_1^p = b_2^p = p(\pi_0 + \pi_1) - q(\pi_0 - \pi_1), \\ a_1^s = a_2^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) + q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1), \\ b_1^s = b_2^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1). \end{cases}$$

R^s verschwindet, falls M^s zu Null wird. Nach den hier stehenden Formeln ist dies für einen solchen Einfallswinkel

1) cf. Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 80. p. 268. 1850.

der Fall, für welchen ist $\alpha_0 \pi_0 = \alpha_1 \pi_1$. Aus den Formeln (22) folgt, dass hierdurch der Polarisationswinkel des Mediums 1 gegen das Medium 0 definiert ist. Man kann also durch Beobachtung des Polarisationswinkels auch im Falle, dass Oberflächenschichten vorhanden sind, den Brechungsexponenten einer Platte, welche sich zwischen zwei gleichen Medien befindet, ebenso bestimmen, als wenn an der zweiten Plattenseite keine Reflexion eintrete.

Die reflectirten und gebrochenen Lichtcomponenten nehmen sehr verschiedene Werthe je nach der Grösse der Dicke d an. Wir setzen voraus, es sei π_1 reell, d. h. es trete keine Totalreflexion an der Platte ein. Es sind dann vier typische Fälle zu unterscheiden.

Da ist:

$$\frac{\pi_1 d}{\tau} = 2\pi \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda},$$

wo φ_1 den Brechungswinkel bedeutet, so sind diese vier Fälle:

$$I \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = h, \quad p = 1, \quad q = 1,$$

$$II \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = \frac{4h+1}{4}, \quad p = i, \quad q = -i,$$

$$III \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = \frac{2h+1}{2}, \quad p = -1, \quad q = -1,$$

$$IV \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = \frac{4h+3}{4}, \quad p = -i, \quad q = +i.$$

Hierin bezeichnet h eine ganze Zahl. Setzen wir voraus, dass auch die beiden Oberflächenschichten der Platte gleich sind, und führen wir wieder die Bezeichnungen (21') ein, so ist nach den Formeln (21), wenn man die auf die vier Fälle sich beziehenden Werthe durch untere Indices I, II, III, IV bezeichnet:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_I^e = R_{III}^e = E^e \frac{i \alpha_0^2 \pi_0^2 A^e - B^e}{\tau 2 \alpha_0 \pi_0}, \\ R_I^p = R_{III}^p = E^p \frac{i \pi_0^2 A^p - B^p}{\tau 2 \pi_0}, \\ D_I^e = -D_{III}^e = E^e e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \left(1 - \frac{i \alpha_0^2 \pi_0^2 A^e + B^e}{\tau 2 \alpha_0 \pi_0} \right), \\ D_I^p = -D_{III}^p = E^p e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \left(1 - \frac{i \pi_0^2 A^p + B^p}{\tau 2 \pi_0} \right), \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{aligned}
 R_{II}^s &= R_{IV}^s = E^s \frac{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A^s + B^s) \right\}, \\
 R_{II}^p &= R_{IV}^p = E^p \frac{\pi_0^2 - \pi_1^2}{\pi_0^2 + \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 + \pi_1^2} (\pi_1^2 A^p + B^p) \right\}, \\
 D_{II}^s &= -D_{IV}^s = -2iE^s e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A^s + B^s) \right\}, \\
 D_{II}^p &= -D_{IV}^p = -2iE^p e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \frac{\pi_0 \pi_1}{\pi_0^2 + \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 + \pi_1^2} (\pi_1^2 A^p + B^p) \right\}.
 \end{aligned} \right\}$$

Hierin bezeichnet D die Gesamtdicke der Platte und der beiden Oberflächenschichten, d. h. es ist:

$$D = A^p + d.$$

Diejenigen der Formeln (36), welche sich auf den Fall I und III beziehen, würden ungeändert bleiben, falls man die Voraussetzung, dass beide Oberflächenschichten gleich wären, fallen liesse. Dagegen würden die auf die Fälle II und IV bezüglichen Formeln sich dadurch ändern. Aus den Formeln (36) folgt, dass im Falle I und III kein Licht reflectirt würde, falls keine Oberflächenschicht vorhanden wäre. Haben wir also eine schwach keilförmige Platte, z. B. ein Newton'sches Farbensglas, so beziehen sich die Formeln mit dem Index I und III auf diejenigen Stellen, welche im reflectirten Lichte schwarz sind, die Formeln II und IV auf die hellsten Stellen des Keils. Ganz streng werden allerdings die dunkelsten Stellen des Keils an einer ein wenig von den durch die Formel:

$$\cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = h, \quad \frac{2h + 1}{2}$$

definierten Stellen abweichen, indess ist diese Abweichung unmerklich, wenn die Quadrate der in den Formeln (36) gegebenen Werthe für R_I^s und R_I^p gegen 1 zu vernachlässigen sind.

Man erhält aus den Formeln (36):

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned}
 \frac{R_I^s}{R_I^p} &= \frac{R_{III}^s}{R_{III}^p} = \frac{E^s}{E^p} \left\{ \int \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha} (\mu^2 (\alpha + \alpha_0) - 1) d\alpha : \int \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha} d\alpha \right\}, \\
 \frac{D_I^s}{D_I^p} &= \frac{D_{III}^s}{D_{III}^p} = \frac{E^s}{E^p} \left\{ 1 + \frac{i}{2\tau} \frac{\mu^2}{\alpha_0 \pi_0} \int \frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{\alpha} d\alpha \right\},
 \end{aligned} \right.$$

$$(37) \quad \begin{cases} \frac{R_{II}'}{R_{II}''} = \frac{R_{IV}'}{R_{IV}''} = \frac{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \cdot \frac{\pi_0^2 + \pi_1^2}{\pi_0^2 - \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \pi_0 c \right\}, \\ \frac{D_{II}'}{D_{II}''} = \frac{D_{IV}'}{D_{IV}''} = \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \pi_0 c \right\}, \end{cases}$$

wo c eine Abkürzung ist für:

$$c = \alpha_0 \frac{\alpha_1^2 \pi_1^2 A^2 + B^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} - \frac{\pi_1^2 A^2 + B^2}{\pi_0^2 + \pi_1^2}.$$

Hieraus ergibt sich, dass das an den dunklen Stellen reflectirte Licht trotz Vorhandensein der Oberflächenschichten geradlinig polarisirt ist, falls es das einfallende Licht ist. Es existirt ein gewisser Einfallswinkel φ_0 , für welchen $R_I' = R_{III}'$ verschwindet, und welcher durch die Formel erhalten wird:

$$(38) \quad \frac{\sin^2 \varphi_0}{\alpha_0} = \int \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha} dl : \int \frac{\alpha^2 - \alpha_0^2}{\alpha} dl.$$

Nimmt man die Oberflächenschicht als homogen vom Brechungsexponenten $n = 1/\sqrt{\alpha}$ an, so folgt aus (38):

$$(38') \quad \operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{n}{n_0}.$$

Durch Beobachtung des Polarisationswinkels der dunklen Stellen eines Keils erhält man daher einen Werth für den Brechungsexponenten der Oberflächenschicht, diese als homogen vorausgesetzt. Die Dicke derselben erhält man dann durch Benutzung des bei gewöhnlicher Reflexion sich ergebenden Ellipticitätscoëfficienten.

Aus den Formeln (37) folgt ferner, dass das an den hellen Stellen des Keils reflectirte Licht, sowie das durchgelassene Licht, letzteres an allen Stellen des Keils, elliptisch polarisirt wird. Die Ellipticität erreicht aber nie hohe Beträge, da die mit i behafteten Grössen nicht Ausdrücke im Nenner enthalten, welche für gewisse Einfallswinkel Null werden, wie es bei der gewöhnlichen Reflexion der Fall ist. Eine mit Oberflächenschichten behaftete Platte zeigt also nie so starke elliptische Reflexion, als wenn das Licht nur an einer Seite der Platte reflectirt würde. Dies Resultat ist plausibel, da, wie wir früher p. 143 sahen, der Sinn der elliptischen Reflexion an der Hinterfläche der Platte demjenigen derselben an der Vorderfläche entgegengesetzt ist.

Der Polarisationswinkel der hellen Stellen ist definirt durch

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{n_1}{n_0},$$

er ist also derselbe, als wenn die zweite Grenze der Platte nicht vorhanden wäre. Der hier betrachtete Fall unterscheidet sich aber von dem supponirten dadurch, dass hier R'_{II} trotz der Oberflächenschichten streng verschwindet, während dies bei gewöhnlicher Reflexion nicht der Fall ist.

Ein specielles Beispiel des Falles *I* ist der, dass $d = 0$ ist, d. h. zwischen zwei Medien von gleichen Brechungsexponenten sich eine Schicht befindet, deren Dicke im Vergleich zur Wellenlänge klein ist. In diesem Falle hat Lord Rayleigh¹⁾ Lichtreflexion beobachten können, jedoch sind keine quantitativen Messungen angestellt, um sie mit der durch die ersten Formeln der Systeme (36) und (37) gegebenen Theorie der Erscheinung vergleichen zu können.

Man würde den Einfluss, welchen die Oberflächenschichten auf das an einer durchsichtigen Platte reflectirte oder durch sie hindurchgehende Licht in dem Falle besitzen, dass an ihr, falls sie dick genug ist, Totalreflexion eintritt, berechnen können, wenn man in den allgemeinen Formeln (21) π_1 imaginär annimmt. Ich gehe auf diesen Fall hier nicht ein, sondern wende mich zur *Theorie der Eigenschaften dünner Metallplatten*.

In den Formeln (21) muss jetzt α_1 und π_1 complex angenommen werden, während α_0 und α' reell sein sollen, d. h. die angrenzenden Medien sollen durchsichtig sein. Ueber die Durchsichtigkeit der Oberflächenschichten sollen keinerlei Voraussetzungen gemacht werden.

Um die Formeln nicht zu sehr zu compliciren, behandle ich nur einen speciellen Fall, nämlich den, dass die Metallplatte so dick ist, dass sie in ihrer doppelten Dicke als undurchsichtig anzunehmen ist. Da in gewisser Annäherung $\pi_1 = n(1 - i\kappa)$ ist, falls n den Brechungsexponent der Metallplatte gegen den leeren Raum, κ ihren Absorptionsindex bezeichnet, so ist der gemachten Annahme zu Folge von den

1) Lord Rayleigh, Report of the Brit. Assoc. 1887. p. 585. 1887.

in (21) definirten Grössen p und q die letztere gegen die erstere zu vernachlässigen.

Wir wollen ferner annehmen, dass $\alpha_0 = \alpha'$ sei, ein Fall, welchen man bei einer auf Glas niedergeschlagenen Metallschicht dadurch realisiren kann, dass man an das Metall eine Glasplatte von gleichem Brechungsexponenten andrückt, oder dadurch, dass man in einer Flüssigkeit vom Brechungsexponenten der Glasplatte beobachtet. Dagegen können die Oberflächenschichten zu beiden Seiten des Metalles (wir wollen die Seiten 1 und 2 nennen) verschieden sein.

Es ist nach (21):

$$\begin{aligned} M^p &= p(\pi_0^2 - \pi_1^2), & N^p &= p(\pi_0 + \pi_1)^2, \\ M^s &= p(\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2), & N^s &= p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2, \\ \alpha_1^p &= b_1^p = \alpha_2^p = b_2^p = p(\pi_0 + \pi_1), \\ \alpha_1^s &= b_1^s = \alpha_2^s = b_2^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1). \end{aligned}$$

Drückt man durch untere Indices 1 und 2 an R und D aus, ob das Licht an der Seite 1 oder 2 des Metalles reflectirt wird, so folgt aus (21):

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} R_1^s &= E^s \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A_1^s - B_1^s) \right\}, \\ R_1^p &= E^p \frac{\pi_0 - \pi_1}{\pi_0 + \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 - \pi_1^2} (\pi_1^2 A_1^p - B_1^p) \right\}, \\ R_2^s &= E^s \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A_2^s - B_2^s) \right\}, \\ R_2^p &= E^p \frac{\pi_0 - \pi_1}{\pi_0 + \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 - \pi_1^2} (\pi_1^2 A_2^p - B_2^p) \right\}, \\ D^s &= 4 E^s e^{+\frac{i}{\tau}(\pi_0 D - \pi_1 d)} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1 (A_1^s + A_2^s) + B_1^s + B_2^s}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \right\}, \\ D^p &= 4 E^p e^{+\frac{i}{\tau}(\pi_0 D - \pi_1 d)} \frac{\pi_0 \pi_1}{(\pi_0 + \pi_1)^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_0 \pi_1 (A_1^p + A_2^p) + B_1^p + B_2^p}{\pi_0 + \pi_1} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hierin bezeichnet gerade wie oben p. 149 $D = A_1^p + A_2^p + d$ die Gesamtdicke der zwischen den Grenzmedien enthaltenen Schichten.

Setzt man:

$$(40) \quad \frac{1}{\tau} \int \frac{(\alpha_1 - \alpha)(\alpha_0 - \alpha)}{\alpha} d\ell_1 = C_1, \quad \frac{1}{\tau} \int \frac{(\alpha_1 - \alpha)(\alpha_0 - \alpha)}{\alpha} d\ell_2 = C_2,$$

so erhält man für $E^s/E^p = 1$ aus (39):

$$(41) \quad \begin{cases} \frac{R_1^s}{R_1^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \cdot \frac{\pi_0 + \pi_1}{\pi_0 - \pi_1} \left(1 + 2i \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} C_1 \right), \\ \frac{R_2^s}{R_2^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \cdot \frac{\pi_0 + \pi_1}{\pi_0 - \pi_1} \left(1 + 2i \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} C_2 \right), \\ \frac{D^s}{D^p} = \frac{\alpha_0 \alpha_1 (\pi_0 + \pi_1)^2}{(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2} \left\{ 1 + i \frac{\mu^2}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} (C_1 + C_2) \right\}. \end{cases}$$

Setzt man:

$$\varrho_r e^{i\Delta_r} = \frac{R^s}{R^p} = \sqrt{\frac{R_1^s}{R_1^p} \cdot \frac{R_2^s}{R_2^p}},$$

d. h. nimmt man für ϱ_r das geometrische Mittel aus den für beide Metallseiten erhaltenen Amplitudenverhältnissen, für Δ_r das arithmetische Mittel für die an beiden Seiten gefundenen Phasendifferenzen, so ist:

$$(42) \quad \frac{R^s}{R^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \cdot \frac{\pi_0 + \pi_1}{\pi_0 - \pi_1} \left\{ 1 + i \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (C_1 + C_2) \right\}.$$

Durch Division der letzten der Gleichungen (41) durch (42) folgt:

$$(43) \quad \frac{D^s}{D^p} \cdot \frac{R^p}{R^s} = \frac{\alpha_0 \alpha_1 (\pi_0^2 - \pi_1^2)}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - i \frac{\alpha_1 \pi_1 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (C_1 + C_2) \right\}.$$

Setzt man:

$$\frac{R^s}{R^p} = r, \quad \frac{D^s}{D^p} \cdot \frac{R^p}{R^s} = d,$$

so folgt aus (42) und (43):

$$(44) \quad \begin{cases} \frac{1+r}{1-r} = \frac{\mu^2}{\pi_0 \pi_1} \left(1 - \frac{i}{2} \frac{C_1 + C_2}{\pi_1 \alpha_1 (\alpha_0 - \alpha_1)} \right), \\ \frac{1+d}{1-d} = - \frac{\mu^2 (\alpha_0 + \alpha_1)}{\alpha_0 \pi_0^2 + \alpha_1 \pi_1^2} \left(1 - 2i \frac{\alpha_1 \pi_1 (C_1 + C_2)}{(\alpha_0^2 - \alpha_1^2) (\alpha_0 \pi_0^2 - \alpha_1 \pi_1^2)} \right). \end{cases}$$

Es ist nun bei sämtlichen Metallen der Modul der complexen Grösse α_1 so klein, dass der Ausdruck $(\alpha_1/\alpha_0)^2$ gegen 1 vernachlässigt werden kann. Man kann also setzen:

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \sin^2 \varphi \right).$$

In den mit $(C_1 + C_2)$ behafteten Gliedern kann auch α_1/α_0 gegen 1 vernachlässigt werden. Man erhält so aus (44) unter Benutzung der Abkürzung:

$$\frac{1}{2} i \frac{C_1 + C_2}{\alpha_0 \sqrt{\alpha_0}} = C.$$

$$(45) \quad \frac{1}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} \cdot \frac{1+r}{1-r} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_0}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \sin^2 \varphi \right) - C,$$

$$(46) \quad - \frac{1 + \cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi} \cdot \frac{1+d}{1-d} = 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \frac{1}{1 + \cos^2 \varphi} - \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_0}} \frac{4}{1 + \cos^2 \varphi} C.$$

Die linken Seiten dieser Gleichungen enthalten Grössen, welche durch Beobachtung bestimmt werden können. Man kann daher α_1 und C bestimmen, d. h. man kann die Wirkung der ganz beliebigen Oberflächenschichten eliminiren und die wirklichen Constanten des Metalles bestimmen, d. h. diejenigen Constanten, welche dasselbe in einer solchen Entfernung von seinen Grenzflächen besitzt, in welcher dasselbe homogen ist.

Zu dem Zweck ist so zu verfahren, dass aus der Gl. (45) zunächst ein angenäherter Werth von $\sqrt{\alpha_1/\alpha_0}$ zu berechnen ist, indem man C fortlässt. Es ist dies zulässig, denn man kann durch Reflexionsbeobachtungen allein angenähert richtige Werthe der Metallconstanten erhalten, auch wenn auf die Reinheit des Metallspiegels nicht die grösste Sorgfalt verwendet wird. C muss also von höherer Ordnung klein sein, als $\sqrt{\alpha_1/\alpha_0}$. Mit diesem angenäherten Werthe von $\sqrt{\alpha_1}$ kann man dann aus (46) C berechnen¹⁾, und dieses C schliesslich in (45) wiederum zur genauen Berechnung von $\sqrt{\alpha_1}$ verwerthen.

Ich bemerke, dass die linken Seiten der Gleichungen (45) und (46) die direct beobachteten Grössen (Azimuth und Verzögerung) in eine für logarithmisches Rechnen bequeme Form zu bringen erlauben, wie ich sie in früheren Arbeiten mehrfach angewendet habe.

Die experimentelle Anwendung der beiden letzten Formeln hat ein erhebliches Interesse. Ich habe früher²⁾ eine

1) Es ist zu bemerken, dass C complex sein kann, die Gleichungen (45) und (46) repräsentiren vier.

2) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 481. 1890.

Oberflächenschicht der Metallspiegel durch besondere Herstellungsweise zu vermeiden gesucht. Die hier entwickelten Formeln würden eine Beantwortung der Frage ergeben, ob die nach der Reflexionsmethode berechneten Constanten die wahren, d. h. die dem homogenen Innern zukommenden sind, oder ob auch bei dem dort angegebenen Reinigungsverfahren eine natürliche Oberflächenschicht des Metalls von einer solchen Dicke zurückbleibt, dass sie auf die Erscheinungen der Reflexion Einfluss behält.

Ich habe bis jetzt noch keine Versuche anstellen können, welche die Anwendung der beiden letzten Gleichungen erlauben, da es mir an genügend guten Metallschichten fehlte, hoffe aber, dieses nachholen zu können. Die bisher angestellten Messungen an durchsichtigen Metallschichten lassen die Anwendung der letzten Gleichungen nicht zu, weil die in Luft angestellten Beobachtungen, für welche also $\alpha_0 = \alpha'$ ist, nicht genügend genau sind.

Ich bemerke, dass, falls man α' von α_0 verschieden annähme, man zwar auch noch Formeln aufstellen könnte, welche die Wirkung der Oberflächenschicht zu eliminiren gestatten, indes sind sie von weit complicirterem Bau und zur practischen Berechnung nicht so brauchbar, als die hier gegebenen Formeln.

Die Beobachtungen über das durch das Metall hindurchgehende Licht werden in den Formeln (46) nur dazu verwendet, die Grösse C , d. h. die Wirkung der Oberflächenschichten zu berechnen. Zur Constantenberechnung selbst kann man dieselben nicht so gut verwerthen, wie die Beobachtungen über das reflectirte Licht.

Immerhin bietet das Verhalten von Metallplatten im durchgehenden Lichte an sich ein Interesse, da dasselbe wesentlich von dem durchsichtiger Platten verschieden ist. Hr. Voigt¹⁾ hat früher gezeigt, dass die Erscheinungen durch die von ihm gegebenen Formeln dargestellt werden. Dasselbe leisten natürlich die hier gegebenen Formeln, da sie bei Fehlen der Oberflächenschicht zu denselben Resultaten führen. Durch die Anwendung complexer Grössen lassen

1) W. Voigt, Wied. Ann. 25. p. 25. 1885.

sich einige allgemeine Sätze ohne Anwendung von Rechnung ziehen, und durch Benutzung der zuletzt gemachten Vernachlässigung von α_1^2 gegen 1 erhält man zur Rechnung sehr bequeme Formeln, welche, wie ich mich überzeugt habe, die von Quincke gemachten Beobachtungen und solche, die ich neuerdings angestellt habe, gut darstellen. Ich hoffe, an einer anderen Stelle die nähere Ausführung dazu geben zu können.

Ich fasse hier noch einmal kurz die Hauptergebnisse des Vorigen zusammen.

Resultate.

1) In den Ausdrücken für die absoluten Amplitudenverhältnisse und Phasendifferenzen des an durchsichtigen Körpern reflectirten und des durch sie hindurchgehenden Lichtes treten drei von der Constitution der Oberflächenschicht der Grenze abhängende Constanten auf, in den Cauchy'schen Formeln dagegen nur eine der Grenze eigenthümliche Constante.

2) In den Ausdrücken für die relativen Amplitudenverhältnisse und Phasendifferenzen tritt sowohl bei gewöhnlicher, als totaler Reflexion und bei Brechung nur eine von der Natur der Oberflächenschicht abhängende Constante auf. Für Brechung und gewöhnliche Reflexion sind die Formeln identisch mit den Cauchy'schen.

3) Bei positiver elliptischer Reflexion einer durchsichtigen Substanz lässt sich eine untere Grenze für die Dicke ihrer Oberflächenschicht angeben.

4) Eine mit Oberflächenschichten behaftete Platte, welche sich zwischen zwei Medien mit gleichem Brechungsexponenten befindet, zeigt stets kleine Ellipticität des reflectirten Lichtes. Ist die Platte schwach keilförmig, so verhalten sich die im reflectirten Lichte hellen Stellen verschieden von den dunkeln. Erstere besitzen den normalen Polarisationswinkel, letztere einen davon abweichenden, aus welchem man einen Schluss auf den Brechungsexponenten der Oberflächenschicht machen kann, falls man letztere als homogen annimmt.

An den dunkelen Stellen ist das reflectirte Licht linear

polarisirt, das durchgelassene elliptisch, an den hellen Stellen ist sowohl das reflectirte, wie das durchgelassene Licht elliptisch polarisirt. Die Intensität des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes verschwindet streng unter dem normalen Polarisationswinkel.

5) Aus Beobachtungen über das durch eine Metallplatte hindurchgehende Licht lassen sich in Verbindung mit den über das reflectirte Licht angestellten die wahren optischen Constanten des Metalls berechnen, d. h. diejenigen Constanten, welche das Metall in einer solchen Entfernung von seiner Oberfläche besitzt, in welcher die optische Natur des Metalls constant ist.

Göttingen, Januar 1891.

**VII. Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der
Molecularkräfte und die Constitution von Lamel-
len der Plateau'schen Glycerin-Seifen-Lösung;
von P. Drude.**

(Im Auszuge mitgetheilt in den Gött. Nachr. Nr. 14. 1890.)

Die Untersuchung dünner Flüssigkeitslamellen bietet von zwei Gesichtspunkten aus gewisses physikalisches Interesse, insofern als dieselbe

1) zur Beantwortung der Frage dienen kann, an welche Bedingungen das Zustandekommen einer dünnen Lamelle geknüpft ist;

2) einen Beitrag zu der Vorstellung von der Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte liefern kann.

Hinsichtlich des ersten Punktes geht bekanntlich die Plateau'sche Ansicht dahin¹⁾, dass eine Flüssigkeit dann im Stande ist, dauerhafte Lamellen zu bilden, wenn sich eine geringe Oberflächenspannung verknüpft mit einer grossen Zähigkeit der Oberfläche. Versuche von Plateau und Oberbeck²⁾ scheinen bei mehreren Flüssigkeiten (darunter auch Glycerin und Wasser) eine Zunahme der Zähigkeit vom Inneren zur Oberfläche nachzuweisen. Wenn nun auch die Erklärung der dort beobachteten Erscheinungen nach neuen Versuchen von Lord Rayleigh³⁾ in der Verunreinigung der betreffenden Flüssigkeiten durch eine Oberflächenschicht von geringerer Oberflächenspannung zu suchen ist, so folgt jedenfalls nach beiden Ansichten, dass jene Flüssigkeiten nicht homogen sind, sondern eine Oberflächenschicht besitzen, die vom Inneren hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, vielleicht auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung abweicht.

Die Ansicht, dass eine Seifenlösung mit einer Oberflächenschicht bedeckt sei, welche zu ihrer Bildung eine end-

1) Plateau, *Statique des Liquides*.

2) A. Oberbeck, *Wied. Ann.* 11. p. 634. 1887.

3) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* 48. p. 127. 1890.

liche Zeit nöthig hat, hat eine Stütze durch Versuche von Dupré¹⁾ und Lord Rayleigh²⁾ gefunden, welche constatirten, dass die Oberflächenspannung von Seifenlösungen, nach der Methode der Wellenlängenmessung eines frisch sich aus dem Innern der Lösung gebildeten capillaren Strahles gemessen, ungefähr der des reinen Wassers gleich ist, während sie nach den gewöhnlichen statischen Methoden viel kleiner ausfällt.

Um gewisse Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte zu gewinnen, hat man die Flüssigkeitslamellen auf Grund folgender Ueberlegungen benutzt:

Falls die Dicke einer Flüssigkeitsschicht kleiner wird, als der doppelte Radius der Wirkungssphäre, so muss ihre Oberflächenspannung abnehmen. Infolge hiervon würde die Lamelle an einer solchen Stelle, deren Dicke unterhalb jener Grösse liegt, durch Wirkung der Nachbarstellen mit grösserer Oberflächenspannung noch weiter verdünnt werden, d. h. die Lamelle wäre in instabilem Gleichgewicht und würde platzen. Aus der geringsten möglichen Dicke einer Seifenlamelle hat man daher eine obere Grenze für den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte abgeleitet, Plateau bestimmt sie so zu $59 \cdot 10^{-6}$ mm, indem die kleinste beobachtete Dicke bei Seifenlamellen $118 \cdot 10^{-6}$ mm war.

In neuerer Zeit hat Hr. Sohncke³⁾ eine untere Grenze für den genannten Radius aus Versuchen über die Ausbreitung von Oeltropfen auf Wasser abgeleitet, wobei man von der Ansicht ausgehen muss, dass das Zerplatzen des Tropfens wirklich erst dann stattfindet, wenn die Dicke oder die doppelte Dicke die Grösse jenes Radius erreicht. Die gewonnenen Zahlen schliessen sich nahe an die Plateau'sche obere Grenze an.

Mit diesen Werthen stimmen überraschend gut die von Hrn. Quincke⁴⁾ gegebenen Zahlen über die Grösse der Wirkungssphäre in Metallen, welche aus Beobachtungen

1) Dupré, *Theorie mecanique de la chaleur*. § 161.

2) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* 28. März 1890.

3) L. Sohncke, *Wied. Ann.* 40. p. 345. 1890.

4) Q. Quincke, *Pogg. Ann.* 137. p. 402. 1869.

des Randwinkels von Flüssigkeiten an Metallkeilen abgeleitet sind.

Wenn man der Vorstellung beipflichtet, dass die Wirkungssphäre der Molecularkräfte ungefähr unabhängig von der Substanz und besonderen Art der physikalischen Erscheinung, bei der sie in Wirksamkeit treten, ist, eine Vorstellung, welche die eben angeführten Versuche zu einer plausiblen machen können, so widersprechen ihr wieder Versuche von Hrn. Oberbeck¹⁾, welche aus dem Verhalten der electricischen Potentialdifferenz zweier Metalle die Wirkungssphäre zu nur $1-2 \cdot 10^{-6}$ mm angibt. Auch konnten die Herren Warburg und Ihmori²⁾ Spuren von molecularer Attraction des Wassers an Glas noch nicht in einer Entfernung von $2 \cdot 10^{-6}$ mm nachweisen.

Ferner lehren neuere Versuche der Herren Röntgen³⁾ und Lord Rayleigh⁴⁾, dass sich Fettschichten auf reinem Wasser bis zu einer weit geringeren Dicke (etwas unter $2 \cdot 10^{-6}$ mm) ausbreiten, als wie die oben citirten Sohneck'schen Versuche ergeben.

Schliesslich können auch die Plateau'schen Zahlen hinsichtlich der geringstmöglichen Dicke von Seifenlamellen noch weit verkleinert werden. Unter geeigneten Versuchsbedingungen zeigen nämlich Seifenlamellen schwarze Flecke, deren Dicke weit unter $118 \cdot 10^{-6}$ mm liegen muss. — Ich habe gefunden, dass sie sich am besten ausbilden als horizontale Lamellen an verticalen Glaswänden. Ich habe so kreisrunde Flecke von 5 cm Durchmesser erhalten. Noch grössere erhält man in einer verschlossenen Flasche, welche die Lösung enthält und in welcher durch Schütteln Lamellen gebildet werden.

Eigenthümlich ist das scharfe Absetzen des schwarzen Theiles gegenüber dem farbigen, was auf einen plötzlichen Sprung in der Dicke hindeutet.

Auf die mir denkbare Erklärung dieses Verhaltens will ich nachher eingehen.

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 337. 1887.

2) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.

3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 41. p. 321. 1890.

4) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 28. März 1890.

Die Dicke dieser schwarzen Flecke ist von den Herren Reinold und Rücker¹⁾ aus der Beobachtung des electrischen Leitungswiderstandes zu $12 \cdot 10^{-6}$ mm bestimmt.

Hiernach müsste man, auf Grund der Ueberlegung, dass bei einer Lamelle die kleinste mögliche Dicke die doppelte obere Grenze der Wirkungssphäre ihrer Molecularkräfte sein muss, weil sie sonst unstabil wird, letztere zu $6 \cdot 10^{-6}$ mm annehmen, also bedeutend kleiner als die oben angeführten Zahlen.

Am besten kann man die Frage, ob die Molecularkräfte noch auf eine Distanz wirken, welche gleich der halben Dicke der schwarzen Flecke ist, beantworten, wenn man die Oberflächenspannung der schwarzen Flecke direct vergleicht mit der der farbigen Theile.

Schon vor etlichen Jahren glaubte Hr. Lütgtge²⁾ einen Unterschied in der Oberflächenspannung verschieden dicker Seifenlamellen constatirt zu haben. Durch Messung der Dimensionen von Seifencalotten, die an den beiden Enden ein und desselben Rohres angebracht waren, erhielt er das Resultat, dass an der früher gebildeten, d. h. dünneren Lamelle der Krümmungsradius, d. h. auch die Oberflächenspannung grösser sei, als an einer dickeren Lamelle. Dies Resultat würde mit den theoretischen Ansichten in Widerspruch stehen.

Diese Beobachtungen sind später von Herrn Mensbrugghe³⁾ wiederholt und zwar in der That mit ganz anderem Resultate: Es zeigte sich gar kein Unterschied im Krümmungsradius bei dünnen und dicken Lamellen, falls der Ueberdruck auf den Seiten der Lamelle der gleiche war. — Indess bezogen sich diese Messungen immer nur auf noch gefärbte Lamellen und die Methode der Dimensionsbestimmung der Kugelcalotte gestattete nur einen Mittelwerth des Krümmungsradius im Ganzen, d. h. einen Mittelwerth der Oberflächenspannung der an verschiedenen Stellen verschieden dicken Lamelle zu bestimmen.

1) A. W. Reinold and A. W. Rücker, Proc. Roy. Soc. p. 334. 1877.

2) Lütgtge, Pogg. Ann. 139. p. 628. 1844.

3) v. d. Mensbrugghe, Pogg. Ann. 141. p. 608. 1845.

Ich habe durch Messung des Krümmungsradius einer über einem Gefäss gebildeten Lamelle, welches dasselbe abschloss und einen geringen Ueberdruck im Innern enthielt, die Oberflächenspannung derselben in verschiedenen Dicken bis zu der der schwarzen Flecke hin verglichen. — Da die Oberflächenspannung proportional dem Producte aus dem Ueberdruck und dem Krümmungsradius ist, so ist die procentische Aenderung derselben an verschiedenen Stellen der Lamelle gleich der procentischen Aenderung der dort beobachteten Krümmungsradien.

Letztere wurden dadurch gemessen, dass die Grösse d des virtuellen Bildes, welches die flach kugelförmig aufgeblasene Lamelle von einem Gegenstande, dessen Länge d und dessen Entfernung von der Lamelle a sein mag, in einem stark vergrößernden Fernrohr mit einem Ocularschraubenmikrometer gemessen wurde. Da die Gleichung besteht:

$$d = d \frac{r}{2a + r},$$

wo r den Krümmungsradius der Lamelle bezeichnet, so stehen die procentischen Aenderungen $\delta d'/d'$ und $\delta r/r$ in der Beziehung:

$$\frac{\delta d'}{d'} = \frac{\delta r}{r} \cdot \frac{2a}{2a + r}.$$

Es wurde eine Lamelle untersucht, für welche r ungefähr 10 cm betrug, und eine zweite mit $r = 14$ cm. Die Entfernung a war bei beiden Versuchen 44 cm. Bei dem ersten Versuch hätte daher eine Aenderung der Bildgrösse d um 1 Proc. einer Aenderung der Grösse des Krümmungsradius, d. h. auch einer Aenderung der Grösse der Oberflächenspannung um 1,11 Proc. entsprochen, bei dem zweiten Versuch um 1,16 Proc. — Mit dem Ocularmikrometer konnte eine Aenderung der Bildgrösse um $\frac{1}{4}$ Proc. noch constatirt werden.

Durch eine vor das Objectiv des Fernrohrs gesetzte Blende war es möglich, den Krümmungsradius an einer Stelle der Lamelle von einer Ausdehnung von nur $2\frac{1}{2}$ mm im Durchmesser zu beobachten. und durch Verschiebung dieser Blende konnte ich in dicht aufeinander folgenden Zeitmomenten den

Krümmungsradius an verschiedenen gefärbten, d. h. verschieden dicken Stellen der Lamelle messen. Hierdurch war ausgeschlossen, dass eine Temperaturschwankung in dem geschlossenen Gefäss und eine dadurch bedingte Druckschwankung das Resultat beeinflussen konnte.

Durch die Versuche habe ich constatirt, dass die Oberflächenspannung der Lamelle von sehr dicken Stellen, d. h. weiss gefärbten, bis zu den schwarzen Stellen hin sich jedenfalls um nicht $\frac{1}{3}$ Proc. ändert. Durch eine besondere Anordnung konnte ich mich noch überzeugen, dass bei der Einstellung der Blende auf die schwarzen Stellen wirklich nur Lichtstrahlen ins Fernrohr gelangten, welche allein von dem schwarzen Theile der Lamelle reflectirt wurden. Die schwarzen Theile hatten bei den Versuchen eine Grösse von 3 resp. 5 mm im Durchmesser.

Aus diesen Versuchen könnte man geneigt sein, zu schliessen, dass die halbe Dicke der schwarzen Flecke, d. h. wenn man die Reinold-Rücker'schen Zahlen benutzt, eine Dicke von $6 \cdot 10^{-6}$ mm eine obere Grenze für die Wirkungssphäre der hier auftretenden Molecularkräfte sei, eine Zahl, die weit unter der Plateau'schen oberen Grenze und der Sohncke'schen unteren Grenze liegt. Diese untere Grenze müsste dann also jedenfalls zu gross sein.

Indess ist dieser Schluss noch nicht einwandfrei, weil die schwarzen Lamellentheile eine andere Eigenthümlichkeit besitzen, von welcher ich jetzt sprechen werde.

Durch Beobachtung des Polarisationswinkels kann man an einer dünnen Lamelle den Brechungsexponenten ebenso bestimmen, wie an einer Flüssigkeit, bei welcher Reflexion nur an einer Oberfläche stattfindet. Wir wollen eine solche Flüssigkeit im Gegensatz zur lamellar ausgebreiteten eine massive nennen.

Der Polarisationswinkel wurde mit Hülfe eines Spectrometers mit polarisirendem und analysirendem Nicol gemessen. Es wurde mit Sonnenlicht beleuchtet. Es tritt im Gesichtsfeld des Oculars ein schwarzer, farbig gesäumter Streifen auf, durch dessen Einstellung auf das Fadenkreuz des Oculars man das Azimuth des Analysators sehr bequem und genau

bestimmen kann (bis auf 1'). Solange nun das Licht von einer farbigen Stelle einer Seifenlamelle reflectirt wurde, blieb der schwarze Streifen völlig unverrückt, welches auch die Farbe, d. h. die Dicke der reflectirenden Stelle war; sowie aber die Reflexion an einer schwarzen Stelle stattfand, sprang der Streifen aus dem Fadenkreuz, und das analysirende Nicol musste im Mittel um 17' gedreht werden, um den Streifen wieder ins Fadenkreuz zu bringen.

Bei den Versuchen kam es darauf an, dass der Gang der Lichtstrahlen in den verschiedenen Theilen des Spectrometers genau unverändert blieb, weil sonst sich der schwarze Streifen etwas verschob, allein durch veränderten Gang der Lichtstrahlen. Ferner kam es darauf an, möglichst schnell hintereinander die farbigen Stellen vergleichen zu können mit den schwarzen, um sich von störenden Temperatur- und eventuell Feuchtigkeitsänderungen der Umgebung frei zu machen, Umstände, welche den Brechungsexponenten der Lamelle ändern können. Diesen Anforderungen wurde folgendermaassen entsprochen: Die Lamelle war horizontal an dem Rande der senkrechten Wände eines etwa 4 cm im Durchmesser haltenden Glasgefässes ausgespannt und eben geblasen, sodass sie ein gutes reflectirtes Bild gab. Gegen Luftströmungen war dieselbe durch einen umgebenden Glaskasten geschützt, welcher durch Spiegelglasfenster den Lichtstrahlen den Durchgang gestattete. Der Kasten stand auf einem mit Stellschrauben versehenen Tischchen, sodass die Richtung der Lamelle beliebig geändert werden konnte.

Es wurde zunächst die Lamelle horizontal gestellt, was man daran erkennt, dass die Farben der niedrigsten Ordnung, oder eventuell die schwarzen Flecke in der Mitte der Lamelle sich befinden. Sodann wurde das Spectrometer so justirt, dass das Licht von einer etwa nur 5 mm im Durchmesser haltenden Stelle der Lamelle reflectirt wurde, welche sich genau in ihrem Centrum befand, und das reflectirte Bild durch das Fadenkreuz des Analysators symmetrisch zertheilt wurde. Es wurde ein Einfallswinkel gewählt, welcher, wie durch Vorversuche festgestellt war, dem Polarisationswinkel der farbigen Theile der Lamelle entsprach; derselbe betrug 55°. Der Analysator wurde auf Dunkelheit

gestellt, sodass der im reflectirten Bilde auftretende schwarze Streifen durch das Fadenkreuz symmetrisch zertheilt wurde.

Nach diesen Vorbereitungen wurde gewartet, bis dass sich ein genügend grosser schwarzer Fleck gebildet hatte, welcher in kreisrunder Gestalt die Mitte der Lamelle einnimmt. Dies dauerte öfter mehrere Stunden. Der schwarze Streifen im Analysator war verschoben. — Nun wurde die Lamelle durch Drehen an einer Stellschraube des Tischchens etwas gegen den Horizont geneigt. Der schwarze Fleck wandert dann an den Rand zur höchsten Stelle. Sodann wurde die Stellschraube wieder zurückgedreht, bis dass die Lamelle wieder horizontal stand, was daran erkannt wird, dass das reflectirte Bild genau die frühere Lage einnimmt. Infolge der grossen Zähigkeit der Lamelle wandert der schwarze Fleck nur langsam vom Rande zur Mitte zurück, sodass es möglich war, zunächst einige Analysatoreinstellungen zu machen bei Reflexion von farbigen Lamellentheilen. Sowie der schwarze Fleck in der Mitte der Lamelle wieder allein reflectirt, springt der schwarze Streifen im Analysator aus dem Fadenkreuz. Es wurde dann derselbe wiederholt eingestellt und die Ablesungen ebenfalls notirt.

Falls die Lamelle ursprünglich nicht genau horizontal lag, war es auch möglich, durch Drehen einer Stellschraube des Tischchens zunächst Reflexion von farbigen, dann von schwarzen, und schliesslich wieder von farbigen Stellen zu erhalten, ohne dass sich bei den Ablesungen die Lage der Lamelle oder der Gang der Lichtstrahlen im geringsten änderte.

Es wurde in beiden zur Einfallsebene symmetrischen Azimuthen beobachtet. Die Mittel der Differenzen der Analysatorstellungen waren in beiden Fällen gleich.

Die im Folgenden angegebenen Resultate sind an drei verschiedenen Lamellen (sie sollen durch I, II, III bezeichnet werden) erhalten. Lamelle I war aus einer nach Terquem'schem Recept¹⁾ bereiteten Flüssigkeit hergestellt, Lamelle II aus der nach dem gewöhnlichen Verfahren (durch Mischen einer Lösung von Marseiller Seife mit Glycerin) hergestellten Flüssigkeit, Lamelle III ebenfalls aus letzterer, nachdem zu

1) Beim Ansetzen der Lösung war Alkohol zugesetzt und derselbe durch nachfolgendes Auskochen wieder entfernt.

ihr etwas schwefelsaures Natron zugesetzt war, um einen eventuellen Einfluss hiervon auf die zu beobachtenden Erscheinungen zu untersuchen.

Die Differenzen der Analysatorazimuthe bei Reflexion von farbigen und schwarzen Lamellentheilen betrugen im Mittel

bei Lamelle I	15',
bei Lamelle II	19 $\frac{1}{2}$ ',
bei Lamelle III	17 $\frac{1}{2}$ '.

Diese Thatsache kann man nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten deuten. Wenn man von der Annahme ausgeht, dass sowohl die schwarzen, als die farbigen Lamellentheile als homogene Gebilde zu betrachten seien, wenigstens hinsichtlich ihres optischen Charakters, so muss der Brechungsexponent der ersteren von dem der letzteren abweichen.

Andererseits kann man sich aber auch vorstellen, dass die farbigen Lamellentheile mit einer Oberflächenschicht behaftet sind und dass die schwarzen Theile lediglich aus letzterer bestehen. Wie ich in dem vorgedruckten Aufsatze gezeigt habe¹⁾, variirt der Polarisationswinkel φ eines mit Oberflächenschichten behafteten Keils, und zwar von den der Gleichung $\operatorname{tg} \varphi = n_1$ entsprechenden Werthen bis zu den der Gleichung $\operatorname{tg} \varphi = n_2$ entsprechenden, wo n_1 den Brechungsexponent des Keils, n_2 den seiner Oberflächenschicht — diese als homogen vorausgesetzt — bezeichnet. Die letzteren Werthe des Polarisationswinkels ergeben sich nur an denjenigen Stellen des Keils, welche das Minimum der Intensität des reflectirten Lichtes aufweisen.

Hieraus erhellt, dass es für die Bestimmung des Brechungsexponenten aus dem Polarisationswinkel gleichgültig ist, von welchem der beiden eben angeführten Gesichtspunkte man ausgeht, indem man aus dem Polarisationswinkel der farbigen Theile ihren Brechungsexponenten in gleicher Weise berechnen kann, mügen sie nun von einer Oberflächenschicht überdeckt sein oder nicht.

Diesen Brechungsexponenten der schwarzen Lamellentheile können wir indess nicht direct aus ihrem Polarisationswinkel bestimmen, da letzterer durch die Beobachtungen nicht gegeben ist, sondern nur die Grösse des Amplitudenverhält-

1) p. 150.

nisses $\operatorname{tg} \psi$ für einen Einfallswinkel, welcher dem Polarisationswinkel benachbart ist. Es handelt sich also zunächst darum, den Brechungsexponenten n einer Platte aus $\operatorname{tg} \psi$ zu berechnen.

Auch für diese Berechnung ergeben die beiden verschiedenen angeführten Gesichtspunkte keinen Unterschied, da, wie ich früher zeigte, die Abhängigkeit des $\operatorname{tg} \psi$ vom Einfallswinkel bei einer Platte dieselbe ist, mag sie Oberflächenschichten besitzen oder nicht.

Wir können also von der Annahme ausgehen, dass das Licht an einer Platte der Dicke d und des Brechungsexponenten n gegen die Umgebung reflectirt wird, welche keine Oberflächenschichten besitzt.

Die Formeln (21) der vorgedruckten Arbeit ergeben unter Benutzung der hier gültigen Formeln (35) bei Fortlassung der Terme, welche sich auf eine Oberflächenschicht beziehen, für das relative Amplitudenverhältniss $\operatorname{tg} \psi$ und die relative Phasendifferenz Δ die Relation:

$$(1) \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{R^2}{R^2} = \frac{\alpha_0^2 \pi_0^2 \dots \alpha_1^2 \pi_1^2}{\pi_0^2 - \pi_1^2} \cdot \frac{p(\pi_0 + \pi_1)^2 - q(\pi_0 - \pi_1)^2}{p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2 - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)^2}.$$

Hierin ist $\pi_0 = \cos \varphi \sqrt{\alpha_0}$, $\pi_1 = \cos \varphi' \sqrt{\alpha_1}$, wobei φ den Einfallswinkel, φ' den Brechungswinkel bedeutet (d. h. $\sin \varphi = n \sin \varphi'$), ferner $n = \sqrt{\alpha_0} : \sqrt{\alpha_1}$ der Brechungsexponent der Platte, und:

$$p = \frac{1}{q} = e^{\frac{2\pi i \cos \varphi' n d}{\lambda}},$$

unter λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes in dem die Platte umgebenden Medium verstanden.

Man kann die Gleichung (1) transformiren in:

$$(1) \left\{ \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = -\cos(\varphi - \varphi') \cos(\varphi + \varphi') \frac{p \sin^2(\varphi + \varphi') - q \sin^2(\varphi - \varphi')}{p \sin^2(\varphi + \varphi') \cos^2(\varphi - \varphi') - q \cos^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi')} \right\},$$

und hieraus erhält man durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile, falls man setzt:

$$(3) \quad 4\pi \cos \varphi' n \frac{d}{\lambda} = a,$$

$$(4) \left\{ \operatorname{tg}^2 \psi' = \frac{\cos^2(\varphi - \varphi') \cos^2(\varphi + \varphi') \{ \sin^4(\varphi + \varphi') + \sin^4(\varphi - \varphi') - 2 \cos a \sin^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi') \}}{\sin^4(\varphi + \varphi') \cos^4(\varphi - \varphi') + \cos^4(\varphi + \varphi') \sin^4(\varphi - \varphi') - 2 \cos a \sin^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi') \cos^2(\varphi + \varphi') \cos^2(\varphi - \varphi')} \right\},$$

$$(5) \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg} \Delta &= \sin a \frac{\cos^2(\varphi - \varphi') - \cos^2(\varphi + \varphi')}{\sin^2(\varphi + \varphi') \cotg^2(\varphi - \varphi') + \sin^2(\varphi - \varphi') \cotg^2(\varphi + \varphi') \\ &\quad - \cos a [\cos^2(\varphi - \varphi') + \cos^2(\varphi + \varphi')] \end{aligned} \right.$$

Beobachtet man unter einem Einfallswinkel φ , welcher dem Polarisationswinkel benachbart ist, so ist $\cos(\varphi + \varphi')$ eine kleine Zahl. Vernachlässigt man ihr Quadrat gegen die Zahl selbst, so entsteht aus (4):

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\cos(\varphi + \varphi')}{\sin 2\varphi} \sqrt{1 - 2 \cos a \cos^2 2\varphi + \cos^4 2\varphi}.$$

Nun ist:

$$\cos(\varphi + \varphi') = \frac{\cos \varphi \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \sin^2 \varphi}{n},$$

setzt man daher:

$$(6) \quad \frac{\sin 2\varphi}{\sqrt{1 - 2 \cos a \cos^2 2\varphi + \cos^4 2\varphi}} = b,$$

so wird, da $\operatorname{tg} \psi = \psi$ für kleines ψ ist:

$$(7) \quad n = \operatorname{tg} \varphi (1 + \psi b \operatorname{tg} \varphi).$$

Die Grösse b ist für verschieden dicke Lamellentheile verschieden. Nennt man ihren Werth für die schwarzen Stellen b_2 , für die an sie angrenzenden farbigen b_1 , ebenso die entsprechenden Azimuthe ψ_2 und ψ_1 , so ergibt sich aus (7) für die Differenz der Brechungsexponenten der schwarzen (n_2) und farbigen (n_1) Theile die Beziehung:

$$n_2 - n_1 = \operatorname{tg}^2 \varphi (b_2 \psi_2 - b_1 \psi_1).$$

Es unterscheiden sich indess b_1 und b_2 nur wenig, da $\cos^2 2\varphi$ bei dem Versuch, für welchen $\varphi 55^\circ$ betrug, den Werth 0,116 hat. Da nun der Einfallswinkel φ so gewählt wurde, dass er sehr nahe gleich dem Polarisationswinkel der farbigen Theile war, so betrug ψ_1 nur wenige Minuten. Es ist daher mit genügender Annäherung zu setzen:

$$\begin{aligned} n_2 - n_1 &= \operatorname{tg}^2 \varphi \cdot b_2 (\psi_2 - \psi_1) \\ &= 2(\psi_2 - \psi_1) \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi (1 + \cos a_2 \cos^2 2\varphi). \end{aligned}$$

Für die schwarzen Theile ist nun $\cos a_2$ ungefähr 0,93, wie aus weiter unten angegebenen Versuchen folgt, daher für $\varphi = 55^\circ$:

$$n_2 - n_1 = 2,1(\psi_2 - \psi_1).$$

An dem Apparat wurde constatirt, dass der Analysator beim Uebergang der Reflexion des Lichtes von farbigen Theilen zu der von schwarzen Stellen in einem solchen Sinne

gedreht wurde, welchem eine Abnahme des Polarisationswinkels, d. h. auch des Brechungsexponenten entsprach. Daher ist $n_2 - n_1$ negativ. — Die Werthe von $\psi_2 - \psi_1$ sind die auf p. 166 für die verschiedenen Lamellen angegebenen. In der folgenden Tabelle sind die Brechungsexponenten n_1 der farbigen, d. h. dicken Lamellentheile aus den beobachteten Polarisationswinkeln, oder mit Zuhülfenahme der Gleichung (7) berechnet.

Es ergibt sich:

	n_1	$n_1 - n_2$
Lamelle I	1,428	0,0091
„ II	1,432	0,0116
„ III	1,431	0,0107

Die Differenzen zwischen den verschiedenen Lamellen hinsichtlich der Grösse $n_1 - n_2$ sind so unbedeutend, dass man aus ihnen nicht einen Einfluss der verschiedenen Zubereitungsweise, oder des bei *III* zugesetzten Salzes ableiten kann.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, die Dicke der schwarzen Stellen unabhängig von jeder willkürlichen Annahme zu bestimmen. Das Reinold-Rücker'sche Verfahren, die Dicke aus der electrischen Leitungsfähigkeit zu bestimmen, falls man das specifische Leitungsvermögen der Lösung, zu der man ein electrolytisch leitendes Salz zusetzt, kennt, ist nicht einwandfrei. Denn man muss dann die Annahme machen, dass die Concentration des Salzes und die Dissociation in der Lamelle und speciell in ihren schwarzen Theilen dieselbe sei, wie in der massiven Lösung und ebenso das specifische Leitungsvermögen. Letztere Annahme trifft aber sehr wahrscheinlich nicht zu, falls wirklich die gewöhnliche innere Reibung an den Oberflächentheilen der Seifenlösung bedeutend grösser ist, als im Inneren, denn dann würden auch die Salz-Ionen in der Oberfläche, d. h. auch in den schwarzen Stellen einer Lamelle grössere Reibungswiderstände, als im Inneren der Lösung zu überwinden haben, sodass das specifische Leitungsvermögen der Lamelle geringer ist, als das der massiven Lösung. Sollte dies zutreffen, so müssten Reinold-Rücker die Dicke zu klein bestimmt haben.

Die Resultate indess, die sie sonst gewonnen haben, dass nämlich die Dicke der schwarzen Stellen längs ihrer ganzen

Ausdehnung constant sei, von der seit ihrer Bildung verflossenen Zeit unabhängig, sowie von der Farbe, d. h. Dicke der angrenzenden Theile, ferner stets die gleiche bei verschiedenen Lamellen derselben Flüssigkeit, würden von der obigen Annahme nicht beeinflusst werden.

Ich habe nun in der That die letztgenannten Resultate bestätigt gefunden, während ich die Dicke selbst etwas grösser fand, nämlich gleich $17 \cdot 10^{-6}$ mm.

Die Dicke der Lamelle kann man offenbar sowohl durch das relative Amplitudenverhältniss $\operatorname{tg} \psi$, als auch durch die relative Phasendifferenz Δ des von der Lamelle reflectirten linear polarisirten Lichtes messen, wie die Gleichungen (4) und (5) zeigen, da die dort auftretende Grösse a die Dicke der Lamelle enthält. Jene Formeln lehren, dass diese Methode der Dickenbestimmung um so genauere Resultate gibt, je grösser der Einfallswinkel φ ist.

Ich beobachtete demnach das unter grossen Einfallswinkeln von denselben oben angeführten drei Lamellen reflectirte Licht. Da diese, sogar nachdem die schwarzen Theile schon grosse Ausdehnung angenommen hatten, noch mehrere Stunden hielten, so war es möglich, an derselben Lamelle sowohl die Dicke zu bestimmen, als auch ihre Brechungsexponenten n_1 und n_2 , und zwar dies in Zeitintervallen von 1, ja bei II sogar schliesslich von $4\frac{1}{2}$ Stunden, wobei stets dieselben Resultate erhalten wurden, sodass man schliessen muss, dass die Dicke der schwarzen Theile sich im Laufe der Zeit nicht ändert und von der Dicke der angrenzenden Lamellentheile, deren Farbe im Laufe der Versuche sehr stark variirte (von Farben hoher Ordnung bis zum Weiss erster Ordnung) unabhängig ist.

Auch konnte ich mich überzeugen, dass sich ψ und Δ nicht änderten, wenn das Licht von verschiedenen Stellen eines grossen schwarzen Fleckes reflectirt wurde, was aussagt, dass seine Dicke in seiner ganzen Ausdehnung constant ist.

Dass die Dickenmessung und die Bestimmung des Brechungsexponenten an derselben Lamelle vorgenommen werden konnte, ist natürlich für die Sicherheit des erhaltenen Resultates sehr günstig, weil in den Formeln (4) und (5) der Werth des Brechungsexponenten sehr wesentlich ist.

Die Verzögerung Δ wurde mit einem Babinet'schen Compensator, der für Fernrohrbeobachtung eingerichtet war¹⁾, gemessen. Durch besondere Controlversuche wurde festgestellt, dass die in dem schützenden Kasten befindlichen Spiegelglasfenster keine Drehung der Polarisationssebene oder Phasendifferenz hervorriefen, wenn sie vom Licht unter den bei den Versuchen angewandten Einfallswinkeln durchsetzt wurden.

Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt. Es ist aus beobachteten $\operatorname{tg} \psi$ und $\operatorname{tg} \Delta \cos a$ und $\sin a$ nach Formel (4) und (5) berechnet, sodann hieraus die Dicke d nach Formel (3).

Lamelle I.

Es ist nur ψ beobachtet. Den Beobachtungen ist nicht das gleiche Gewicht beizulegen, wie den an Lamelle II und III angestellten.

φ	ψ	$\frac{d}{\lambda}$
70°	18° 25'	0,0311
75	22 45	0,0317

$$\text{Mittel: } \frac{d}{\lambda} = 0,0314, \quad d = 18,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

Lamelle II.

Unter $(d/\lambda)_1$ sind die aus ψ berechneten, unter $(d/\lambda)_2$ die aus Δ berechneten verstanden.

Schwarzer Theil:

φ	ψ	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_1$	Δ	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_2$
65	13° 4'	0,0250	4,8°	0,0280
70	18 24	0,0308	6,9	0,0309
75	22 27	0,0276	9,1	0,0297

$$\text{Mittel: } \left(\frac{d}{\lambda}\right)_1 = 0,0278, \quad \left(\frac{d}{\lambda}\right)_2 = 0,0295.$$

$$\text{Gesamtmittel: } \frac{d}{\lambda} = 0,0286, \quad d = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

An dieser Lamelle ist auch eine Dickenbestimmung für die dünnsten, an die schwarzen Theile angrenzenden Lamellentheile vorgenommen. Dieselben zeigten das Weiss erster Ordnung.

1) P. Drude, Wied. Ann. 34. p. 490. 1888.

Weisser Theil:

φ	ψ	Δ
75	34° 5'	0,6°

Aus ψ berechnet sich hiernach $\cos a$ zu $-1,03$. Diesem würde kein reeller Werth von a zugehören, da $\cos a < 1$ sein muss. Der Ueberschuss 0,03 über den Werth von 1 ist aber offenbar Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, und in Verbindung mit dem sehr kleinen Werth von Δ ist zu schliessen, dass a bei dem Versuch nahe gleich π war. Dem entspricht:

$$\frac{d}{\lambda} = 0,236, \quad d = 139 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Eine aus derselben Flüssigkeit hergestellte andere Lamelle zeigte in ihrem schwarzen Theil bei $\varphi = 75$ wesentlich denselben Werth ψ , wie der bei Lamelle II angegebene ist. Ihr schwarzer Theil besass also dieselbe Dicke.

Lamelle III.

φ	ψ	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_1$	Δ	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_2$
75° 30'	22° 51'	0,0282	8° 28'	0,0270

$$\text{Mittel: } \frac{d}{\lambda} = 0,0276, \quad d = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Ueberraschend ist die gute Uebereinstimmung der Dickenbestimmung aus ψ und aus Δ , sowie bei den verschiedenen Einfallswinkeln. Dieser Umstand empfiehlt die Methode, wenn es sich um die Bestimmung von Dicken handelt, welche klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, wo also die sonst üblichen Methoden versagen.

Die gewonnenen Resultate können zu zwei verschiedenen Schlüssen führen, je nachdem man sich für die eine oder die andere der beiden oben p. 166 genannten Auffassungen entscheidet, d. h. je nachdem man annimmt, dass die Schicht, welche den schwarzen Fleck bildet, deren n also $= 1,42$ ist, auch die farbigen Theile der Lamelle als Oberflächenschicht mit einer Dicke von $8\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$ mm bedeckt, oder dass sie wirklich nur an den Stellen der schwarzen Theile vorhanden ist. Im ersten Falle würde $8\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$ mm eine obere Grenze der Wirkungssphäre der Molecularkräfte sein, im letzteren eine untere, ja es würde die untere Grenze des Molecularradius sogar die halbe Dicke der an die schwarzen Theile angrenzenden weissen Theile, d. h. $70 \cdot 10^{-6}$ mm sein.

Bleiben wir zunächst bei der Betrachtung der ersten Annahme stehen, so kann man sich die überall constante Dicke der schwarzen Stellen, welche sich auch mit der Zeit nicht ändert, so erklären: die Seifenlamellen, ebenso eine massive Seifenlösung bedeckt sich an der Oberfläche mit einer sehr zähen Haut, deren Brechungsexponent etwas niedriger ist, als der des homogenen Inneren. Die schwarzen Stellen entstehen dadurch, dass diese auf beiden Seiten einer Lamelle gebildeten Häute zusammenstossen, indem die Flüssigkeit zwischen ihnen fortgeschoben ist. Infolge der grossen Zähigkeit der Häute bleibt die Dicke der schwarzen Stellen der Zeit nach constant. Dass sie längs der ganzen Ausdehnung dieselbe ist, ergibt sich nach dieser Vorstellung von selbst. — Diese Ansicht würde eine Stütze erfahren durch die oben (p. 158 und 159) citirten Versuche von Plateau, Oberbeck, Rayleigh und Dupré.

Da eine alte Seifenlamelle nach dieser Ansicht aus einer oberflächlich überall gleichen Schicht besteht, so würde aus der Constanz ihres Krümmungsradius folgen, dass die Dicke des Häutchens, d. h. $8 \cdot 10^{-6}$ mm eine obere Grenze für die Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist, d. h. dass sie weiter jedenfalls nicht wirken.

Die Möglichkeit einer Flüssigkeit, dauerhafte Lamellen zu bilden, wäre danach geknüpft an das Zustandekommen einer zähen Oberflächenschicht.

Ich wende mich jetzt zu der zweiten Annahme, dass nämlich die farbigen Lamellentheile eine homogene Schicht vom Brechungsexponenten 1,43 bilden, während die schwarzen Stellen eine davon verschiedene Zusammensetzung und den Brechungsexponenten 1,42 besitzen. — Man könnte dieser Annahme folgende Vorstellungen zu Grunde legen: Angenommen, die farbige Lamelle erreicht durch allmähliches Herabrinnen der Flüssigkeitstheile eine Dicke, welche etwas kleiner als die doppelte Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist. Die Oberflächenspannung wird dadurch kleiner, und infolge der grösseren Oberflächenspannung der Nachbartheile wird die Dicke an der betrachteten Stelle rapide verringert. Falls die Dicke innerhalb des doppelten Wirkungsradius liegt, ist aber jedenfalls auch die Dampfspannung des in der

Seifenlösung enthaltenen Wassers eine andere, als in der massiven Lösung, oder in einer dickeren Lamelle. Die Lamelle enthält nun im Gleichgewichtszustande so viel Wasser, dass der Dampfdruck in ihr gleich ist dem Dampfdruck des Wassers in der umgebenden Luft.

Dass dies der Fall ist, konnte ich deutlich an dem Unterschied des Brechungsexponenten einer Lamelle gegenüber dem der massiven Lösung beobachten, falls letztere noch frisch war, d. h. viel Wasser enthielt. Eine aus frischer Lösung hergestellte Lamelle vergrössert schnell ihren Brechungsexponenten, d. h. sie verdampft ihr Lösungswasser. — Erst wenn die Lösung mehrere Wochen lang offen gestanden hatte, waren die Brechungsexponenten derselben und einer aus ihr gebildeten Lamelle gleich.

Wenn der Dampfdruck einer unterhalb der fraglichen Dicke liegenden Lamelle kleiner ist, als der der farbigen, d. h. sehr dicken Lamellentheile, so wird eine solch dünne Stelle daher Wasser aus der umgebenden Luft aufnehmen. Durch einen grösseren Wassergehalt wird die Oberflächenspannung zunehmen. Die Lamelle wird daher bis auf eine solche Dünne herabsinken, dass durch das aufgenommene Wasser die dünnen Stellen eine Oberflächenspannung besitzen, welche gleich ist der Oberflächenspannung der dickeren, weniger Wasser enthaltenden angrenzenden Lamellentheile. Dann ist nämlich der Zustand wieder ein stabiler, denn ein weiteres Abnehmen der Dicke würde eine Zunahme von Wasserdampf und ein Wachsen der Oberflächenspannung hervorrufen; infolge davon würde sich die betreffende Stelle wieder zu verdickern streben, da sie eine grössere Oberflächenspannung besitzt, als die Nachbarschaft, — ein Wachsen der Dicke würde aber eine Abnahme von Wasser, d. h. eine Abnahme der Oberflächenspannung hervorrufen, und daher würde eine solche Stelle durch Wirkung der Nachbarschaft mit grösserer Oberflächenspannung gedehnt, d. h. die Dicke würde wieder abnehmen.

Diese Auffassung würde nicht nur die längs ihrer ganzen Ausdehnung und im Laufe der Zeit constante Dicke der schwarzen Stellen, sondern auch besonders natürlich den plötzlichen Sprung in der Dicke einer Lamelle, der sich in

der Nachbarschaft einer schwarzen Stelle vollzieht, erklären. Die doppelte Wirkungssphäre der Molecularkräfte würde demnach schon merkbar sein für die geringste Dicke, welche in der Lamelle an die schwarzen Theile angrenzen kann und noch den höheren Brechungsexponenten besitzt, d. h. für $70 \cdot 10^{-6}$ mm.

Experimentell würde zwischen beiden auseinander gesetzten Ansichten entschieden werden können, wenn man durch Beobachtung nachweisen kann, ob auf einer massiven Seifenlösung oder auf einer farbigen Lamelle derselben eine Oberflächenschicht vom Brechungsexponenten gleich dem der schwarzen Theile und von deren halber Dicke existirt oder nicht. — Bei der Kleinheit des Unterschiedes der Brechungsexponenten der schwarzen und farbigen Lamellentheile hat indess ein solcher experimenteller Nachweis mit Schwierigkeiten zu kämpfen.

Der Ellipticitätscoëfficient ε der Seifenlösung würde, nach der Formel (28) der vorgedruckten Arbeit berechnet, den Werth besitzen:

$$\varepsilon = 4\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \delta,$$

wo δ gesetzt ist für $(n_1 - n_2)/n_2$, und d die halbe Dicke der schwarzen Theile, d. h. die Dicke der Oberflächenschicht bedeutet. Unter Zugrundelegung der beobachteten Werthe folgt:

$$\varepsilon = + 0,0013.$$

Bei dieser Kleinheit von ε ist sein Einfluss bei der Lamelle nicht nachzuweisen möglich, welche ja, wie ich früher (vorige Arbeit, p. 150) zeigte, überhaupt nie starke, durch ihre Oberflächenschichten hervorgerufene elliptische Reflexion zeigt, und auch an einer massiven Lösung gelingt es nicht, da dieselbe infolge ihrer gemischten Zusammensetzung und infolge kleiner, in ihrem Inneren suspendirter Theilchen den Compensator nicht mit genügender Sicherheit einzustellen erlaubt, wie ich durch Versuche constatirte.

Indess ist auf Grund theoretischer Ueberlegungen die zweite Ansicht nicht zulässig. Dieselbe stützt sich auf die Annahme, dass der Druck des gesättigten Dampfes einer Lamelle, falls ihre Dicke unterhalb der doppelten Wirkungssphäre der Molecularkräfte sinkt, kleiner ist, als der Dampf-

druck einer dickeren Lamelle. Jedoch hat Hr. Warburg¹⁾ durch Betrachtung eines gewissen Kreisprocesses nachgewiesen, dass das Umgekehrte der Fall sein muss.

Es bleibt daher nur die erste Ansicht übrig und es können die Resultate wie folgt zusammengefasst werden:

Resultate.

1) *Die schwarzen Theile einer aus Plateau'scher Flüssigkeit gebildeten Lamelle besitzen einen Brechungsexponenten, welcher um eine Einheit der zweiten Decimale kleiner ist als der Brechungsexponent der farbigen Theile.*

2) *Die Dicke der schwarzen Theile ist constant und gleich $17 \cdot 10^{-8}$ mm.*

3) *Die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte liegt unterhalb $8,5 \cdot 10^{-8}$ mm.*

Göttingen, Phys. Inst., Sommer-Semester 1890.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 28. p. 399. 1886.

VIII. Zur Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes; von P. Drude.

In neuester Zeit hat Hr. Poincaré¹⁾ nachzuweisen gesucht, dass sich aus den Wiener'schen Versuchen²⁾ die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes nicht ableiten lasse, da man im Zweifel darüber sein könne, ob photographische Wirkung an das Vorhandensein von Elongationen der Aethertheilchen oder an das von Dilatation des Aethers geknüpft sei. Letztere ist, falls die Componenten der Elongationen nach den Coordinatenaxen x, y, z mit u, v, w bezeichnet werden, eine lineare Function der sechs Grössen:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Hr. Poincaré weist nach, dass bei senkrechter Incidenz des Lichtes auf einen Spiegel vom Reflexionsvermögen τ stehende Wellen entstehen sowohl für die Elongation als die Dilatation, und dass bei der Interferenz rechtwinklig sich kreuzender Wellen die Elongationen sich im Schwingungszustande stehender Wellen befinden, falls dieselben in beiden Wellenzügen gleichgerichtet sind, dagegen die Dilatation nicht, dass dagegen das Umgekehrte eintritt, falls die Elongationen in beiden Wellenzügen rechtwinklig aufeinander sind.

Ersichtlich bilden diese Ueberlegungen nur einen etwas specielleren Fall von denen, welche ich früher³⁾ angestellt habe; die Elongationen entsprechen dem, was ich Schwingungszustand erster Art genannt habe, die Dilatation ist ein specieller Fall des von mir genannten Schwingungszustandes zweiter Art, der allgemein so definirt war, dass er die Differentialquotienten u, v, w nach den Coordinaten nur in den oben beschriebenen Combinationen enthalten solle. — Ich bemerke übrigens hier als Ergänzung zu meinen früheren

1) H. Poincaré, *Compt. rend.* 112. p. 325. 1891.

2) O. Wiener, *Wied. Ann.* 40. p. 203. 1890.

3) P. Drude, *Wied. Ann.* 41. p. 154. 1890.

Entwickelungen, dass dieselben auch ungeändert bleiben, wenn man den Schwingungszustand zweiter Art als eine Function nur der drei Grössen:

$$\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}$$

definirt.

Die hierdurch bedingte Unbestimmtheit der Lösung der Frage nach der Lage der Schwingungen im polarisirten Licht haben nachdem die Herren Cornu¹⁾ und Potier²⁾ zu heben geglaubt, indem sie auf die Thatsache verweisen, dass Hr. Wiener an der Oberfläche des reflectirenden Spiegels ein Minimum der photographischen Wirkung gefunden hat.³⁾ Hieraus soll folgen, dass dieselbe an den Zustand erster Art geknüpft ist, und dass daher die Fresnel'sche Anschauung die allein annehmbare ist.

Die Beweisführung der genannten Herren ist aber durchaus unrichtig. Allgemein lässt sich nämlich zeigen, dass zwar sowohl nach den Fresnel'schen wie nach den Neumann'schen Reflexionsformeln die Schwingungsknoten des Zustandes erster Art, wie sie bei senkrechter Incidenz des einfallenden Lichtes entstehen, zusammenfallen mit den Schwingungsbäuchen des Zustandes zweiter Art, dass dagegen die Schwingungsknoten des Zustandes erster Art, wenn man die Fresnel'sche Auffassung und die daraus fliessenden Formeln zu Grunde legt, zusammenfallen mit den Schwingungsknoten des Zustandes zweiter Art, wenn man von der Neumann'schen Auffassung ausgeht. Letzteres Resultat gilt auch für zwei sich rechtwinklig kreuzende Wellenzüge. — Dass nun Hr. Wiener bei Reflexion an dem dichteren Medium ein Minimum der photographischen Wirkung am Spiegel selbst finden musste, folgt aus seinen anderen Versuchen mit nothwendiger Consequenz und kann daher nicht zur Entscheidung beider Auffassungen herangezogen werden. Wenn nämlich maximale photographische Wirkung in den Schwingungsbäuchen des Zustandes erster Art eintritt, so ist die Fresnel'sche Anschauung die richtige. Nach dieser findet

1) A. Cornu, Compt. rend. 112. p. 365. 1891.

2) A. Potier, Compt. rend. 112. p. 388. 1891.

3) O. Wiener, l. c. p. 229.

bei senkrechter Incidenz und Reflexion am dichteren Medium eine Umkehr des Vorzeichens der Amplitude des Zustandes erster Art statt, d. h. derselbe muss am Spiegel einen Knoten besitzen, die photographische Wirkung muss ein Minimum aufweisen. — Findet dagegen maximale photographische Wirkung in den Schwingungsbäuchen des Zustandes zweiter Art statt, so ist die Neumann'sche Anschauung die richtige. Dieselbe ergibt bei senkrechter Reflexion vom dichteren Medium dasselbe Vorzeichen der reflectirten Amplitude des Zustandes erster Art, wie das der einfallenden. Daher liegt am Spiegel ein Schwingungsbauch des Zustandes erster Art, und folglich ein Schwingungsknoten des Zustandes zweiter Art, d. h. auch nach dieser Auffassung muss ein Minimum photographischer Wirkung am Spiegel selbst eintreten.

Der bezügliche Wiener'sche Versuch ist bei Reflexion an einem durchsichtigen Spiegel angestellt. Bei Reflexion an einem Metallspiegel würde sich in der ganzen Betrachtungsweise weiter nichts ändern, als dass wegen der bei der Reflexion am Metall eintretenden Phasenänderung, welche von 0 resp. π verschieden ist, die Knoten und Bäuche überhaupt nicht genau an der Oberfläche des Spiegels liegen können, sondern in einer gewissen Distanz von ihr, die aber nur sehr gering ist wegen des geringen Unterschiedes der Phasenänderung von 0 resp. π . Sieht man von diesem ab, so ergibt ebenfalls die Formel, welche die Neumann'sche Definition der Polarisationssebene zu Grunde legt, einen Schwingungsbauch für den Zustand erster Art am Spiegel selbst, dagegen würde eine Formel, welche eine Theorie der Metallreflexion unter Annahme der Fresnel'schen Definition der Polarisationssebene liefert, nothwendig einen Schwingungsknoten für den Zustand erster Art am Spiegel selbst ergeben.

Die Schlussweise, vermöge der Hr. Potier zu seiner Auffassung gelangt ist, und die Hr. Cornu merkwürdiger Weise adoptirt hat, ist mit ein paar Worten als durchaus unrichtig zu erweisen. Hr. Potier stellt folgende Uebersetzung an: Alle Theorien der Reflexion nehmen an, dass die durchgehende Amplitude der Lichtelongation gleich der Summe der einfallenden und reflectirten ist. Bei einem Spiegel vom Reflexionsvermögen 1 ist die Intensität des

durchgehenden Lichtes Null, folglich auch dessen Amplitude. Daher ist die reflectirte Amplitude gleich und entgegengesetzt der einfallenden. Dies Resultat müssen nach Hrn. Potier alle Theorien ergeben.

Hr. Potier hat hierbei einen Metallspiegel vorausgesetzt. Sein Calcül müsste eben derselbe bleiben, wenn der Spiegel durchsichtig wäre, aber das Reflexionsvermögen 1 besäße. Diesen Fall können wir uns dadurch realisirt denken, dass die Reflexion an der Grenze zweier durchsichtiger Medien eintritt, deren Brechungsexponenten gegen den leeren Raum sich sehr stark voneinander unterscheiden. Es wird, falls die Differenz ins Unbegrenzte wächst, sowohl bei der Reflexion am dichteren, wie am dünneren Medium alles einfallende Licht reflectirt. Das Zeichen der reflectirten Amplitude ist aber nach allen Theorien in beiden Fällen das entgegengesetzte. Wenn also z. B. die Potier'sche Ueberlegung bei Reflexion am dichteren Medium richtig sein sollte, so würde sie sofort falsch bei Reflexion am dünneren. — In ganz analoger Weise kann man diese Betrachtung für den Fall anstellen, dass Reflexion an der Grenze zweier Medien stattfände, von denen das eine stark absorbirt.

Ich möchte schliesslich, da zum Theil entgegengesetzte Auffassungen Platz gegriffen haben, erwähnen, dass die Bestimmung der Schwingungsrichtung aus der Dispersion in doppelbrechenden Krystallen, wie sie Hr. Carvallo¹⁾ ausgeführt zu haben meint, ebenso wenig als ein entscheidender Beweis anzusehen ist, wie die Schlussweise, welche Haidinger einst angewandt hat, um die Schwingungsrichtung aus den Farben pleochroitischer Krystalle abzuleiten. Diese Beweise fassen auf der Annahme, dass die Lage der Schwingungsrichtung einer Lichtwelle in einem Krystall das allein maassgebende für ihre Eigenschaften sei, dass diese dagegen nicht abhängen von der Fortpflanzungsrichtung der Welle. Diese Annahme hat Fresnel in die Theorie der Doppelbrechung eingeführt, sie ist aber durch Nichts bis jetzt mit Nothwendigkeit bewiesen.

Göttingen, 2. März 1891.

1) E. Carvallo, Journ. de Phys. (2) 9. p. 257. 1890.

IX. *Magnetische Experimentaluntersuchungen;* *von Carl Fromme.*

(Hierzu Taf. IA Fig. 1–7.)

5. Abhandlung.

Ueber die Wirkung kleinerer magnetisirender Kräfte auf das durch eine grössere Kraft von der gleichen Richtung hervorgerufene permanente Moment.

Wenn man eine magnetisirende Kraft P nur einmal auf einen im unmagnetischen Zustande befindlichen Eisenkörper wirken lässt, so erreicht man keineswegs das bei der betreffenden Kraft mögliche Maximum des permanenten Moments: eine zweite und folgende Einwirkungen steigern dasselbe noch, unter Umständen sehr erheblich, und namentlich ein Stahlkörper muss einer oft über 100 hinausgehenden Zahl von Wirkungen der Kraft ausgesetzt werden, ehe ein Maximum des permanenten Moments (PM) erreicht wird. Ist aber das Maximum einmal eingetreten, d. h. PM gegen Wirkungen der Kraft P unempfindlich geworden, so wird man vermuthen, dass nun auch kleinere Kräfte als P , welche in derselben Richtung wie dieses wirken, keine Steigerung des PM mehr, überhaupt keine Aenderung desselben verursachen werden.

Das ergibt auch die Theorie der drehbaren Molecularmagnete.¹⁾ Zweifel an der Richtigkeit dieser Vermuthung sind meines Wissens niemals geäussert worden, einige Versuche, welche ich im Jahre 1875²⁾ anstellte, schienen dieselbe auch zu bestätigen.

Erst vor zwei Jahren, als ich gewisse Erscheinungen, welche ausserhalb des Bereichs dieser Abhandlung liegen, beobachtete, stiessen mir Zweifel auf.

Im Folgenden theile ich die Ergebnisse einer eingehenden

1) Maxwell, Electricität und Magnetismus. Deutsche Uebersetzung 2. p. 106.

2) C. Fromme, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 390. 1876.

den Untersuchung mit, welche ich über die Frage, ob kleinere Kräfte p das Sättigungsmoment einer grösseren Kraft P zu ändern vermögen, geführt habe. Diese Frage ist in der That zu bejahen, und es lag, wie sich herausstellte, an einer Verkettung verschiedener Umstände, wenn die früheren Versuche zu einer Verneinung geführt hatten.

Man wird zunächst als wahrscheinlich betrachten, dass die Wirkung kleinerer Kräfte p in einer weiteren geringen Zunahme des durch die grössere P erzeugten PM besteht, und dass die P nahe liegenden Kräfte p sich auch am wirksamsten erweisen.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden die früheren Versuche angestellt, und da sie sich zudem nur auf Stahl erstreckten, so wird ihr negatives Resultat nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung verständlich.

Diese wurde auch auf weiche Eisenkörper und namentlich auf Drahtbündel, die ein besonders günstiges Versuchsmaterial sind, ausgedehnt; es wurde ferner das ganze Gebiet der kleineren Kräfte geprüft, alle erwiesen sich als mehr oder weniger wirksam. Während bei den früheren Versuchen sowohl die permanenten PM , als die verschwindenden Momente TM gemessen wurden, verzichtete ich jetzt meist auf die Beobachtung der letzteren. Die Körper konnten deshalb dem Magnetometer viel stärker genähert werden, und nur infolge der so erzielten grossen Ablenkungen desselben durch die PM war es häufig möglich, den immerhin geringen Einfluss der kleineren Kraft festzustellen. Eine letzte Verbesserung der Versuchsanordnung bestand darin, dass der Körper während einer Versuchsreihe niemals aus der Magnetisirungsspirale entfernt wurde. Während früher die langsame Steigerung der Kraft bis zu ihrem vollen Werthe durch langsames Einschieben des Körpers in die Spirale geschah, die langsame Abnahme auf Null durch langsames Ausziehen aus derselben, habe ich jetzt dasselbe durch langsame Aus- und Einschaltung von Flüssigkeitswiderständen erreicht. Man erhält so, wie leicht einzusehen, viel constantere Werthe des PM , ohne welche eine präzise Beantwortung der gestellten Frage bei Eisenkörpern z. B. ganz unmöglich ist. Es waren zwei Flüssigkeitsrheostaten (ausser

einem Siemens'schen) in den Stromkreis eingeschaltet, ein ZnSO_4 - mit ca. 500 S.-E. und ein CuSO_4 -Rheostat mit ca. 10000 S.-E.

Beide Flüssigkeitssäulen hatten die gleichen Dimensionen, die ZnSO_4 -Lösung war aber nahe concentrirt und die CuSO_4 -Lösung stark verdünnt.

Diese drei Rheostaten wurden in der Weise gebraucht, dass zuerst im Siemens'schen ein gewisser Widerstand eingeschaltet wurde, während in den beiden anderen 500 und 10000 S.-E. lagen. Nun wurde der Strom geschlossen, und zuerst der CuSO_4 -, dann der ZnSO_4 -Rheostat gänzlich ausgeschaltet. Sollte dagegen eine vorhandene Stromstärke auf Null reducirt werden, so wurde zuerst der ZnSO_4 -, dann der CuSO_4 -Rheostat gänzlich eingeschaltet, und dann erst der Strom unterbrochen. Bei den Versuchen mit Stahlkörpern und Drahtbündeln ist jedoch der ZnSO_4 -Rheostat entbehrlich, es ist da nicht nothwendig, die Stromstärke sehr langsam zu ändern. Unumgänglich nöthig ist er dagegen bei der Untersuchung eines compacten Eisenkörpers.

Die Ablenkungen des Magnetometers wurden an einer 2 m entfernten Scala mit Fernrohr beobachtet. Ich gebe dieselben im Folgenden ausschliesslich in Scalentheilen an. Die grösste jemals benutzte Stromstärke war 1,4 Amp., meist aber nur 1,0 Amp. Die Magnetisirungsspirale hatte eine Länge von 50 cm und eine lichte Weite von 2,5 cm. Sie trug 1859 Windungen Draht in acht Lagen, die unteren fünf Lagen bestanden aus 0,192 cm dickem, die oberen drei aus 0,175 cm dickem Draht (einschliesslich Umspinnung). Ich habe die Stromstärken meist nur in der Weise bestimmt, dass ich die Ablenkung des Magnetometers durch die Magnetisierungs- und Compensationsspirale, wenn sie sich nicht in Compensationsstellung befanden, maass. Ich führe also unter Stromstärke immer nur diese Ablenkung (in Scalentheilen) an oder charakterisire die Stromstärke auch nur durch Angabe des im Siemens'schen Rheostaten befindlichen Widerstandes, der sich in einer Beobachtungsreihe allein änderte; der Angabe $W=0$ entspricht, wenn nichts anderes bemerkt, immer eine Stromstärke von etwa 1 Amp.; die Stromstärken bei anderen Widerständen können dann,

wo nöthig, leicht mit Hülfe der bei ihnen durch die Spiralen bewirkten Magnetometerablenkungen berechnet werden.

§ 1. Allgemeiner Verlauf der Erscheinung.

Um zunächst ganz allgemein die Art, wie kleinere Kräfte auf das von einer grösseren hervorgerufene permanente Moment wirken, zu beschreiben, seien drei Versuchsreihen mitgetheilt, bei welchen der Körper zuerst sehr häufig dem Strom eines Ampère, dann einmal einem beliebigen schwächeren Strome unterworfen wurde. Der letztere wirkte also stets auf einen bei dem stärkeren Strom mit PM gesättigten Körper.

Tab. 1. Bündel von 70 Eisendrähten, jeder 20 cm lang und 0,03 cm dick. Magnetisirt bei dem Rheostatenwiderstand $W = 0$. ($i = 1$ Amp.) $PM_{W=0} = 607$. Fig. 1.

Rheost.- Widerst. W	Strom- stärke i	Verschw. Moment TM	Ände- rung des $PM_{W=0}$ $\delta . PM$	Rheost.- Widerst. W	Strom- stärke i	Verschw. Moment TM	Ände- rung des $PM_{W=0}$ $\delta . PM$
0	591	550	0	120	35	21	-2,8
1	520	525	+0,4	140	31	17	-2,9
2	485	500	+1,1	150	28	16	-2,8
3	421	476	+2,1	160	27	15	-2,7
4	384	453	+2,9	180	24	13	-2,9
7	304	391	+5,8	200	21	11	-2,9
10	252	340	+6,5	220	19	10	-2,3
13	215	299	+6,9	240	17	9	-2,4
18	173	243	+6,8	290	14	7	-2,1
24	141	196	+6,4	340	12	6	-2,1
30	119	159	+4,7	400	11	5	-1,7
40	94	110	+3,0	500	9	4	-1,5
50	77	72	+2,1	700	7	2	-1,1
70	58	42	-1,8	900	6	2	-0,8
90	46	30	-2,4	1200	5	1	-0,8
100	42	26	-2,8	1400	4	1	-0,7
110	38	23	-2,9	1700	3	1	-0,5

Eine jede der kleineren Kräfte änderte also das von der grössten hinterlassene PM . Geht man von der grössten Kraft aus, so tritt zuerst eine wachsende Zunahme des $PM_{W=0}$ ein, die ein Maximum von 1,1 Proc. erreicht, wenn die Kraft auf etwa ein Drittel, das verschwindende Moment auf etwa die Hälfte gesunken ist. Dann wird die Zunahme

geringer und geht in eine Abnahme über, wenn Kraft und verschwindendes Moment nur noch etwa $\frac{1}{10}$ der Anfangswerthe betragen. Es gibt also eine Kraft, welche das $PM_{W=0}$ ungeändert lässt. Sie fällt, wie die graphische Darstellung zeigt, auf $i = 67$. Wir wollen sie in den späteren Abschnitten als neutrale Kraft bezeichnen. Die Abnahme des PM wächst nun, erreicht zwischen $W=110$ und $W=200$, d. h. wenn die Kraft auf $\frac{1}{30}$, TM aber auf $\frac{1}{30}$ des Anfangswerthes gesunken ist, ein Maximum von 0,5 Proc. und sinkt dann mit der Kraft auf Null. Selbst wenn das TM nur noch $\frac{1}{500}$ des Anfangswerthes beträgt, tritt noch eine Abnahme von 0,1 Proc. auf.

Es sei übrigens nochmals bemerkt (cf. Einleitung), dass die TM und die PM nicht in der gleichen Entfernung des Bündels vom Magnetometer gemessen worden sind; bei der Messung der PM war die Entfernung viel geringer als bei derjenigen der TM .

Tab. 2. Stab aus Schmiedeeisen, 15 cm lang und 0,6 cm dick. Magnetisirt mit $W = 0$. $PM_{W=0} = 468$.

W	2,5	5	7	10	15	20	25	30	40
$\delta. PM$	+2,0	+2,2	+3,0	+3,6	+3,8	+3,8	+2,5	+2,5	0
W	60	80	120	180	250	350			
$\delta. PM$	-1,7	-2,2	-3,7	-4,1	-3,6	-3,3			

Die kleineren Kräfte wirken also bei dem Eisenstab in der nämlichen Weise, wie bei dem Eisendrahtbündel. Das Maximum der Zunahme beträgt 0,8 Proc., das der Abnahme 0,9 Proc. des $PM_{W=0}$.

Tab. 3. Stahlstab, weich, 15 cm lang und 0,275 cm dick. Mit $W = 0$ magnetisirt. $PM_{W=0} = 826$.

W	0	1	1,5	2	3,5	5	7	10	13
i	632	562	—	505	433	386	334	277	237
$\delta. PM$	0	+1,3	+1,5	+1,8	+2,8	+2,8	+3,9	+3,5	+0,9
W	17	21	30	40	50	75	100		
i	198	171	130	103	84	59	46		
$\delta. PM$	-1,5	-2,6	-4,8	-5,5	-5,3	-5,0	-4,2		

Auch auf das PM dieses Stahlstabes wirken kleinere Kräfte in der gleichen Weise. Das Maximum der Zunahme beträgt 0,5 Proc., das der Abnahme 0,7 Proc. des $PM_{W=0}$.

§ 2. Abhängigkeit von dem Werthe der grössten Kraft.

Bei den im ersten Abschnitt mitgetheilten Versuchen wurde nur die kleinere Kraft variirt, die grösste blieb constant. Diese aber war so gross gewählt, dass sie das Eisendrahtbündel und den Eisenstab nahezu mit permanentem Magnetismus überhaupt sättigte, während der Stahlstab noch etwas weiter von der Sättigung entfernt war. Es entsteht daher jetzt die Frage, ob kleinere Kräfte das *PM* der grössten, bis dahin gebrauchten, stets in derselben Weise ändern, sei es nun, dass der Körper noch weit von seiner Sättigung mit permanentem Magnetismus entfernt oder dass diese ganz oder nahezu erreicht ist.

Es wurde daher der Körper durch aufsteigende Kräfte magnetisirt, und jedesmal dann, wenn eine Kraft so oft gewirkt hatte, dass eine Zunahme des *PM* durch sie nicht mehr eintrat, eine Reihe von kleineren Kräften geprüft.

Tab. 4. Bündel von 100 Eisendrähten, 20 cm lang und 0,08 cm dick. Es wurde anfangs magnetisirt mit Strömen von 0,07 Amp. bis auf 0,25 Amp. wachsend [$W = 100$ bis $W = 20$], später (nach mehrwöchiger Unterbrechung) mit stärkeren Strömen [$W = 15$ bis $W = 0$], welche bis zu etwa 1 Amp. heraufgingen.¹⁾

Die *PM* hatten hierbei folgende Werthe:

<i>W</i>	100	90	80	60	40	20	15	10	3	0
<i>PM</i>	280	314	368	520	681	750	813	720	731	747
<i>PM</i> / <i>i</i>	3,39	3,50	3,68	4,10	3,80	3,36	2,76	1,95	1,62	1,00

Nach $W = 100$, 90 und 80 liessen nun kleinere Kräfte das *PM* ganz ungeändert, erst von $W = 60$ an übten kleinere Kräfte die in der folgenden Tabelle enthaltenen Wirkungen aus.

Die Kraft $W = 60$ aber ist dadurch ausgezeichnet, dass mit ihr *PM* der Sättigung zuzustreben beginnt.

1) Nach der Unterbrechung befand sich die Magnetisirungsspirale in etwas grösserer Entfernung vom Magnetometer.

<i>W</i>	$\delta . PM$							
0	<i>PM</i> =747							
3	+ 2,5	<i>PM</i> =747						
5	+ 4,3	+ 2,5						
7	—	+ 2,7						
10	+ 7,3	+ 5,5	<i>PM</i> =731					
12	—	—	+ 2,0					
15	+ 9,9	+ 8,3	+ 3,0	<i>PM</i> =720				
17	—	—	—	+ 1,3				
20	+ 11,4	+ 9,0	+ 5,4	+ 2,2	<i>PM</i> =813			
25	—	—	+ 6,0	+ 4,7	+ 2,5			
30	+ 12,1	+ 9,8	—	—	+ 3,5	<i>PM</i> =750		
35	—	—	+ 8,6	+ 6,5	+ 6,0	+ 1,8		
40	+ 12,6	+ 11,2	—	—	+ 6,2	+ 3,0	<i>PM</i> =681	
45	+ 13,1	+ 12,0	+ 9,0	+ 9,0	—	+ 3,8	+ 1,0	
50	—	—	—	—	+ 8,7	+ 4,5	+ 1,8	
55	+ 12,3	+ 12,1	+ 10,3	+ 9,2	—	+ 4,5	+ 2,1	
60	—	—	—	—	+ 9,0	+ 5,9	+ 3,1	<i>PM</i> =520
65	+ 10,3	+ 10,2	+ 8,3	+ 8,0	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	+ 4,5	+ 3,0	+ 0,3
80	+ 6,0	+ 6,1	+ 5,4	+ 5,5	—	+ 4,5	+ 2,7	—
100	+ 2,3	+ 2,1	+ 2,2	+ 2,0	—	+ 1,8	+ 1,4	+ 0,2
130	— 0,9	— 1,3	— 1,0	— 1,0	—	— 0,4	— 0,5	—
160	—	— 2,2	— 2,9	— 2,0	—	— 1,9	— 1,4	— 0,8
200	—	— 3,8	— 3,1	— 3,0	—	— 2,0	— 1,0	— 0,5
250	—	— 8,5	— 3,7	— 2,8	—	— 2,3	— 1,7	— 1,2
300	—	— 3,5	— 3,1	— 3,2	—	— 2,5	—	— 0,5
400	—	— 2,9	— 3,0	— 3,0	—	— 2,0	—	—
500	—	— 2,5	— 2,7	— 2,4	—	— 1,8	—	—

Mit wachsendem *PM* nimmt die Aenderung durch eine kleinere Kraft absolut, aber auch procentisch zu. Das Maximum der Zunahme beträgt nach:

<i>W</i> = 40	30	20	15	10	3	0
0,46	0,79	1,11	1,28	1,41	1,62	1,75 Proc.

des jedesmaligen *PM*, die grösste Abnahme beträgt dagegen nach:

<i>W</i> = 60	40	30	15	10	3
0,23	0,25	0,33	0,44	0,51	0,51 Proc.,

sie nimmt also in geringerem Verhältniss zu.

Diejenige Kraft, welche das grösste positive $\delta . PM$ gibt, scheint mit wachsendem *PM* etwas zu wachsen, dagegen ist eine Verschiebung der neutralen Kraft und derjenigen, welcher das grösste negative $\delta . PM$ zugehört, nicht nachweisbar.

Auch nach Erreichung der Sättigung mit permanentem Magnetismus wirken kleinere Kräfte noch in der gleichen

Weise, und es scheint, dass mit der wachsenden Ausdehnung des Gebietes der Kräfte, welche das *PM* vergrössern, auch die Maximalzunahme noch weiter wächst.

Tab. 5. Die Drähte des vorhergehenden Bündels wurden in der Mitte entzwei geschnitten, und etwas mehr als die Hälfte derselben in die nämliche Glasröhre gebracht, in welcher sich die ganzen Drähte befunden hatten. Die Drähte waren also jetzt etwas dichter zusammengedrängt. Magnetisirt wurde bei den folgenden Widerständen, wobei die untenstehenden *PM* auftraten:

<i>W</i>	100	80	60	40	30	20	10	5	0
<i>PM</i>	61	76	104	151	181	216	254	273	290
<i>PM/i</i>	2,65	2,71	2,89	2,90	2,74	2,40	1,80	1,39	0,90

Der Wendepunkt der *PM* liegt also bei *W* = 60 bis *W* = 40. Nach *W* = 100, 80 und 60 war keine Einwirkung kleinerer Kräfte bemerkbar. Bei *W* = 40, d. h. mit erreichtem Wendepunkt schienen geringe Aenderungen einzutreten, von *W* = 30 an waren sie gut messbar.

<i>W</i>	$\delta . PM$				
0	<i>PM</i> = 290				
5	+ 3,2	<i>PM</i> = 273			
10	+ 3,6	+ 2,0	<i>PM</i> = 254		
20	+ 5,1	+ 3,6	+ 2,5	<i>PM</i> = 216	
30	+ 4,5	+ 3,9	+ 3,0	+ 1,0	<i>PM</i> = 181
40	+ 3,0	+ 3,0	+ 2,2	+ 1,7	
50	+ 1,4	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,4	+ 0,5
60	+ 0,5	+ 0,6	+ 0,9	+ 0,8	+ 0,5
80	− 0,9	− 0,4	− 0,5	+ 0,3	± 0
100	− 1,4	− 1,1	− 0,7	− 0,3	− 0,3
130	− 1,8	− 1,7	− 1,1	− 0,5	− 1,0
160	− 1,9	− 1,8	− 1,3	− 1,1	− 0,7
220	− 1,8	− 1,3	− 0,9	− 0,9	− 0,5
300	− 1,9	− 1,3	− 0,6	− 0,9	− 0,6
400	− 1,6	− 0,8	− 0,5	− 0,6	−

Die grössten positiven und negativen Werthe von $\delta . PM$ sind hiernach:

Nach <i>W</i> =	Positives Maximum		Negatives Maximum	
	absol.	in % von <i>PM</i>	absol.	in % von <i>PM</i>
30	0,6	0,33	1,0	0,6
20	1,7	0,80	1,1	0,5
10	3,0	1,18	1,3	0,5
5	3,9	1,43	1,8	0,66
0	5,1	1,76	1,9	0,65

Auch jetzt nimmt das procentische positive Maximum von $\delta.PM$ mit wachsendem PM erheblich zu, während das negative merklich constant bleibt. Die neutrale Kraft ändert sich auch hier mit wachsendem PM nicht. Dieses Resultat ergab sich ebenfalls bei der aufsteigenden Magnetisirung eines 15 cm langen und 0,175 cm dicken Stahlstabes. Auch begann die Wirkung kleinerer Kräfte mit dem Wendepunkt der PM . Das Maximum von $\delta.PM$ ging aber mit wachsendem PM nur bis auf 0,1 Proc. desselben, das Minimum nur bis 0,2 Proc. herauf.

Es wurde endlich noch ein Eisenstab aufsteigend magnetisirt, und auch diese Beobachtungen ergaben den Beginn einer merklichen Wirkung kleinerer Kräfte mit dem Eintritt des Wendepunktes der PM , sowie die constante Grösse der neutralen Kraft bei wachsendem PM .

Die nun folgende Beobachtungsreihe soll im Besonderen den Nachweis führen, dass eine Wirkung kleinerer Kräfte auch noch dann stattfindet, wenn eine Zunahme des permanenten Momentes durch weitere Steigerung der magnetisirenden Kraft nicht mehr eintritt, nach bisheriger Anschauung also die absolute Sättigung mit PM erreicht ist.

Tab. 6. Eine grössere Zahl (ca. 100) nur 0,01 cm dicker Eisendrähte, 15 cm lang. Dieselben sind in einer Glasröhre in Paraffin eingebettet. Dieses sehr oft untersuchte Drahtbündel soll später immer als „Drahtbündel in Paraffin“ bezeichnet werden. Dasselbe erreichte die Sättigung mit PM schon bei einer Stromstärke von weniger als 1 Amp. (bei dem Rheostatenwiderstande $W=5$). Es wurde nun weiter magnetisirt bei $W=3; 2; 1; 0$, wobei die Stromstärke bis auf 1,4 Amp. anstieg, und jedesmal die Wirkung kleinerer Kräfte beobachtet. (Siehe Tab. 6 folgende Seite.)

Also auch noch dann, wenn bei aufsteigenden Kräften keine Zunahme des PM mehr stattfindet, wirkt die Einschaltung kleinerer Kräfte in der beschriebenen Weise. (Cf. auch Tab. 4.) Durch Magnetisirung bei $W=5$ wird ein $PM=763$ erreicht, und es ist nicht möglich, durch vielfache Wiederholung oder durch Steigerung der Kraft ein grösseres PM zu erhalten. Wohl aber wächst dasselbe noch um

1,6 Proc. durch eine nur $\frac{1}{3}$ so grosse Kraft. Unter Umständen lässt sich aber auch durch Magnetisierung bei $W=5$ eine weitere Steigerung des PM erreichen, nämlich dann, wenn man zuerst $W=3$ oder eine noch grössere Kraft, die selbst das PM nicht erhöhte, und dann erst $W=5$ wirken lässt.

$$PM_{W=5} = PM_{W=3} = PM_{W=2} = PM_{W=1} = PM_{W=0} = 763.$$

W	$\delta \cdot PM$ nach Magnetisierung bei				TM (gemessen, wenn PM die Abl. 151 erzeugte)	i	$\frac{TM}{i}$
	$W=0$	$W=1$	$W=2$	$W=3$			
0					686	726	0,88
1	+ 1,4				620	646	0,96
2	+ 2,5	+ 0,8			605	582	1,04
3	+ 3,4	+ 1,8	+ 1,1		587	539	1,11
5	+ 5,4	+ 4,8	+ 3,4	+ 2,3	552	447	1,23
10	+ 9,5	+ 8,6	+ 7,2	+ 6,6	469	324	1,45
15	+ 11,5	+ 11,3	+ 10,7	+ 10,2	395	254	1,56
20	+ 12,5	+ 12,5	+ 11,7	+ 11,3	333	209	1,59
25	+ 12,9	+ 12,6	+ 12,1	+ 12,1	280	178	1,57
30	+ 12,7	+ 12,4	+ 12,2	+ 12,0	236	155	1,52
35	+ 12,5	+ 12,2	+ 11,9	+ 12,0	193	136	1,42
40	—	+ 11,8	+ 11,8	+ 11,8	163	122	1,34
50	—	+ 9,5	+ 9,7	+ 9,8	107	100	1,07
65	—	+ 4,4	+ 4,1	+ 4,7	70	80	0,87
80	+ 0,5	+ 0,3	+ 0,3	+ 0,5	51	66	0,77
100	—	— 2,3	— 2,4	— 2,1	38	55	0,69
120	—	— 3,8	— 3,8	— 3,7	30	46	0,65
140	—	— 4,4	—	— 4,4	25	40	0,62
160	— 4,9	— 4,7	— 4,8	— 5,0	21	35	0,60
180	— 4,7	— 5,0	— 4,7	— 4,9	18	31	0,58
210	—	— 4,5	— 4,6	— 4,8	15	27	0,56
250	—	—	—	— 4,5	12	23	0,52
300	—	— 4,0	—	— 4,2	10	19	0,53
400	—	—	—	— 3,3	—	—	—
600	—	— 2,5	—	— 2,4	5	10	0,50
1000	—	—	—	— 1,5	2,7	6	0,45

So ergibt sich das interessante Resultat, dass eine Kraft (etwa $W=50$), welche weit davon entfernt ist, als bis dahin grösste angewendet, das Drahtbündel mit PM zu sättigen, nach Hervorrufung des Sättigungsmomentes dieses sogar noch steigert, sowie dass eine Kraft (etwa $W=2$), welche als bis dahin grösste das bestehende Sättigungsmoment ungeändert lässt, dasselbe noch vergrössert, wenn man vor ihr eine noch grössere Kraft (etwa $W=0$) eingeschaltet hat.

Mit zunehmender grösster Kraft P (aber constantem PM) wächst das Maximum von $\delta \cdot PM$ noch etwas, während

das Minimum sich nicht merklich ändert; es nimmt wesentlich nur die Wirkung derjenigen kleineren Kräfte zu, welche zwischen P und der das positive Maximum von $\delta.PM$ erzeugenden liegen.

Die Lage des Maximums von $\delta.PM$ (1,7 Proc. von PM) ist in den vier Reihen constant, ebenso die Lage von $\delta.PM = 0$ und des Minimums von $\delta.PM$ (0,66 Proc. von PM).

Die Messungen der TM geschahen, als durch Vergrößerung der Entfernung von Spirale zu Magnetometer die Ablenkung durch PM von 763 auf 152, also auf $\frac{1}{5}$ reducirt worden war. Die in der Tabelle aufgeführten $\delta.PM$ werden also durch Division mit 5 mit den TM vergleichbar. Wir berechnen dann, in welchem Verhältniss die durch eine Kraft hervorgerufene Aenderung des PM , die Wirkung, zu dem TM dieser Kraft, d. h. zu der Ursache steht. Es beträgt:

bei $W = 30$	40	50	65	80	100	120	140	160	
$\delta. PM$	+1,2	+1,4	+1,8	+1,8	+0,2	-1,1	-2,5	-3,5	-4,7
<hr/>									
bei $W = 180$	210	250	300	600	1000				
$\delta. PM$	-5,4	-6,4	-7,5	-8,4	-9,6	-11,1	Proc. von TM .		

Die procentische Zunahme zeigt also einen grössten Werth bei $W = 50$ (während die absolute Zunahme bei $W = 25$ bis 30 eintritt), die procentische Abnahme aber wächst continuirlich mit abnehmender Kraft.

Der Wendepunkt der TM liegt nahe bei der gleichen Kraft wie das positive Maximum von $\delta.PM$.

§ 3. Wiederholte Wirkung derselben kleineren Kraft.

Eine magnetisirende Kraft muss im allgemeinen öfters zur Wirkung gebracht werden, wenn für die durch sie beabsichtigte Aenderung ein Maximum erzielt werden soll, und häufig sind nicht die Resultate der ersten Wirkung zweier Kräfte, sondern allein die Grenzwerte miteinander vergleichbar.¹⁾ Vermuthlich verhielt es sich bei unserer Erscheinung ebenso, deshalb liess ich jede der kleineren Kräfte nun mit mehreren Impulsen wirken.

1) C. Fromme, Wied. Ann. 4. p. 76. 1878.

Die folgende Tabelle bezieht sich auf das Drahtbündel in Paraffin (cf. Tab. 6). Dasselbe wurde bei $W=0$ magnetisirt und dann einer kleineren Kraft viermal unterworfen. Es wurde das Resultat der 1. und der 2. Wirkung für sich, sowie die Summe der 3. und der 4. Wirkung beobachtet.

Tab. 7. $PM_{W=0} = 802$. Fig. 2.

W	5	10	15	20	25	30	40	50	60
$\delta_1 \cdot PM$	+ 8,5	+ 11,0	+ 12,2	+ 12,3	+ 12,1	+ 10,9	+ 6,2	+ 1,5	- 1,5
$\delta_2 \cdot PM$	+ 1,3	+ 2,1	+ 2,1	+ 1,5	+ 1,3	+ 0,7	- 1,3	- 2,9	- 3,7
$\delta_{3+4} \cdot PM$	+ 0,8	+ 0,7	+ 0,5	± 0	- 0,3	- 1,1	- 2,8	- 4,0	- 4,1
Summe	+ 10,6	+ 13,8	+ 14,8	+ 13,8	+ 13,1	+ 11,3	+ 2,1	- 5,4	- 9,3

W	80	100	130	160	200	250	300	400	550
$\delta_1 \cdot PM$	- 3,5	- 4,5	- 5,3	- 4,8	- 4,2	- 3,5	- 3,5	- 2,7	- 2,1
$\delta_2 \cdot PM$	- 3,8	- 3,7	- 3,5	- 2,5	- 2,5	- 2,0	- 1,8	- 1,2	- 0,8
$\delta_{3+4} \cdot PM$	- 4,1	- 4,0	- 3,3	- 3,0	- 2,5	- 2,1	- 1,4	- 1,0	- 1,0
Summe	- 11,4	- 12,2	- 12,1	- 10,3	- 9,2	- 7,6	- 6,7	- 4,9	- 3,9

Hiernach befolgt eine zweite, dritte u. s. w. Wirkung einer Kraft das nämliche Gesetz wie die erste: Mit abnehmender Kraft tritt zuerst ein wachsend, dann ein abnehmend positives $\delta \cdot PM$ auf, schliesslich erscheinen negative $\delta \cdot PM$, die zuerst wachsen, dann wieder abnehmen. Die zweite Wirkung gibt jedoch ein erheblich kleineres Maximum von $\delta \cdot PM$, als die erste, und auch das grösste negative $\delta \cdot PM$ ist der Null etwas genähert. Zugleich findet eine Verschiebung der das grösste positive und negative $\delta \cdot PM$ erzeugenden, sowie der neutralen Kraft nach höheren Werthen statt. Folge dieser Verschiebung ist dann, dass die Aenderung $\delta_2 \cdot PM$, welche die zweite Anwendung der Kraft (an $PM + \delta_1 \cdot PM$) hervorbringt, grösser als $\delta_1 \cdot PM$ ausfallen kann. Dies ist bei $W=50, 60, 80$ der Fall, nämlich bei den Kräften, welche, je kleiner, desto stärker das PM vermindern.

Aus dem gleichen Grunde wird verständlich, dass nach viermaliger Einwirkung der Kraft die drei ausgezeichneten, nämlich die den grössten positiven und negativen Werth von $\delta \cdot PM$, sowie den Werth Null erzeugenden Kräfte gewach-

sen sind. Das Maximum von $\delta.PM$ hat wenig, von 1,53 Proc. auf 1,84 Proc., das Minimum erheblich, von 0,66 Proc. auf 1,5 Proc. zugenommen. Indess ist nach vier Einwirkungen offenbar noch kein Grenzwert erreicht. Man liess deshalb in der folgenden Versuchsreihe die Kraft bis 12 mal wirken. In Fig. 2 sind die $\delta.PM$ der Tab. 7 als Function der Stromstärken (für ein- und viermalige Wirkung) und auch (für viermalige Wirkung) als Function der verschwindenden Momente TM dargestellt.

Tab. 8. Dasselbe Drahtbündel. $PM_{W=0} = 802$. $i_{W=0} = 499$.

W	3	5	7	10	15	20	25	30	40
i	353	294	252	208	161	132	111,5	96,3	76,0
$\delta.PM$ { 1.-4. Wirk.	+ 5,1	+ 9,3	+ 12,7	+ 15,2	+ 15,7	+ 14,7	+ 13,2	+ 11,0	+ 2,4
1.-8. "	+ 5,5	+ 9,5	+ 12,6	+ 14,8	+ 14,9	+ 13,7	+ 10,9	+ 9,1	- 1,5
1.-12. "	—	—	—	—	+ 14,6	—	—	—	- 3,5

W	50	60	80	100	130	160	200	250	400
i	61,8	53,0	41,0	33,5		26,0	17,1	13,6	8,5
$\delta.PM$ { 1.-4. Wirk.	- 4,8	- 8,9	- 11,6	- 11,7	- 10,9	- 9,8	- 8,5	- 7,6	- 4,9
1.-8. "	- 8,5	- 12,7	- 15,2	- 14,8	- 13,8	- 12,1	- 10,4	- 9,0	- 6,0
1.-12. "	- 10,5	- 14,7	- 16,1	- 16,1	- 14,7	- 13,2	- 10,9	- 9,7	- 6,2

Demnach übt selbst die 9.—12. Anwendung einer Kraft noch eine merkliche Wirkung aus. Während aber die negativen Werthe von $\delta.PM$ mit wachsender Zahl der Impulse anhaltend steigen, nimmt das positive Maximum schon nach viermaliger Wirkung wieder ab. Nach achtmaliger Wirkung wird es von dem negativen Maximum an Grösse übertroffen. Dieses erreicht nach zwölfmaliger Wirkung 2 Proc. von PM .

Da etwa bei $W = 3$ die Sättigung des Drahtbündels mit PM eintrat, so vermag also eine Kraft ($W = 80 - 100$), welche nur $\frac{1}{10}$ der sättigenden beträgt und im übrigen genau in derselben Weise wie diese wirkt, bei zwölfmaliger Anwendung das Sättigungsmoment wieder um 2 Proc. zu vermindern, während zu einer Steigerung um nahe den gleichen Betrag eine halb so grosse Kraft viermal anzuwenden ist!

Setzen wir, um die folgende Betrachtung zu vereinfachen, voraus, der Eisenkörper sei durch wiederholte Anwendung einer sehr grossen Kraft P mit PM gesättigt. Unterwirft

man ihn dann irgend einer kleineren Kraft p , so ist die Wirkung derselben mannigfach verschieden, je nach der Grösse der vorher angewendeten P . Der Einfluss von P erstreckt sich nun sowohl auf das verschwindende Moment (TM) der folgenden kleineren, als auch auf das von dieser zurückgelassene permanente Moment (PM). TM ist, wie ich früher¹⁾ gefunden habe, gewachsen, nimmt aber bei wiederholter Anwendung der kleineren Kraft wieder ab. PM , das bei den früheren Versuchen keine merkliche Veränderlichkeit gezeigt hatte, erleidet, wie jetzt gefunden, eine Zu- oder Abnahme, welche durch öftere Anwendung der Kraft oft erheblich grösser wird.²⁾

Die folgenden Beobachtungen sollen nun klarlegen, in welchem Verhältniss die verschwindenden Aenderungen des TM der kleineren Kraft und die durch sie bewirkten bleibenden Aenderungen des PM zu einander stehen.

Es wurden für das Drahtbündel der Tab. 8 und am gleichen Tage, an welchem die Beobachtungen der Tab. 8 angestellt waren, auch die verschwindenden Momente beobachtet. Das Drahtbündel befand sich dabei in drei verschiedenen Entfernungen vom Magnetometer, je nach der Grösse der kleineren Kraft. Die Ablenkungen durch das $PM_{W=0}$ betragen in denselben 183,6.444,0.797,0. Nach Wirkung von $W=0$ wurde mit einer kleineren Kraft viermal magnetisirt, und das TM beim 1. und beim 4. Impulse gemessen.

Tabelle 9.

W	3	5	7	10	15	20	25	30	40
$PM_{W=0}$	183,6							444,0	
TM_1	632,8	573,5	521,5	446,6	348,1	271,5	212,0	388,1	235,6
TM_4	630,5	568,8	512,0	435,0	334,2	257,0	197,9	350,5	208,8

W	50	60	80	100	130	160	200	250	400
$PM_{W=0}$	444,0						797,0		
TM_1	166,0	129,3	88,7	68,0	49,6	39,3	55,2	43,0	25,5
TM_4	147,0	115,7	80,7	62,1	46,1	36,9	52,5	41,5	25,2

1) C. Fromme, Wied. Ann. 4. p. 76. 1878.

2) Ob übrigens TM nach hinreichend häufiger Anwendung der

Die folgende Zusammenstellung enthält die Unterschiede $TM_1 - TM_4 = \delta.TM$, die durch viermalige Anwendung der Kraft hervorgerufene Aenderung des $PM_{W=0} = \delta.PM$, die des ganzen magnetischen Moments $\delta.GM$ — wo also $GM = TM + PM$ — und endlich $\delta.PM$ ausgedrückt in Procenten von TM .

W	3	5	7	10	15	20	25	30	40
$PM_{W=0}$	183,6							444,0	
$\delta.PM$	+ 1,0	+ 1,7	+ 3,0	+ 3,1	+ 3,8	+ 3,7	+ 3,1	+ 5,9	+ 1,0
$\delta.TM$	- 1,8	- 4,7	- 9,5	- 11,6	- 13,9	- 14,5	- 14,3	- 32,6	- 26,8
$\delta.GM$	- 0,8	- 3,0	- 6,5	- 8,5	- 10,1	- 10,8	- 11,2	- 26,7	- 25,8
$\frac{\delta.PM}{TM} \cdot 100$	+ 0,1	+ 0,3	+ 0,6	+ 0,7	+ 1,1	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,7	+ 0,5

W	50	60	80	100	130	160	200	250	400
$PM_{W=0}$	444,0						797,0		
$\delta.PM$	- 3,0	- 4,8	- 6,5	- 6,3	- 5,9	- 5,3	- 3,7	- 7,3	- 5,7
$\delta.TM$	- 19,0	- 13,6	- 8,0	- 5,9	- 3,5	- 2,4	- 2,7	- 1,5	- 0,3
$\delta.GM$	- 22,0	- 18,4	- 14,5	- 12,2	- 9,4	- 7,7	- 11,4	- 8,8	- 6,0
$\frac{\delta.PM}{TM} \cdot 100$	- 2,0	- 4,1	- 8,0	- 10,1	- 13,0	- 14,3	- 16,7	- 18,0	- 23,0

Rechnet man die bei $PM = 444,0$ beobachteten $\delta.TM$ auf $PM = 183,6$ um, so erhält man für $W = 30; 40; 50$; die $\delta.TM$: 13,5. 11,1. 7,9. Das Maximum der $\delta.TM$ liegt also offenbar bei $W = 20-25$, d. h. bei einer etwas kleineren Kraft, als das Maximum der positiven $\delta.PM$. Das Verhältniss $\delta.TM/\delta.PM$ wächst anfangs mit abnehmender Kraft ins negativ unendliche, welcher Werth bei der neutralen Kraft erreicht wird, springt ins positiv unendliche und nimmt dann continuirlich ab. Während also anfangs, nämlich bis zur neutralen Kraft, ein wachsender und der bei weitem grössere Bruchtheil der Wirkung verschwindend war, fällt dieser nach Unterschreitung der neutralen Kraft rasch

Kraft p stets wieder genau den gleichen Werth annimmt, welches auch die grössere Kraft P gewesen sein mag, scheint nach den jetzigen Erfahrungen nicht so ganz sicher, da doch PM unter Umständen nicht unbedeutend durch die kleinere Kraft geändert wird und, wie Wied. Ann. 4. gezeigt, die Grösse des TM von der des PM abhängt.

zu Gunsten des bleibenden Theils ab, sehr bald ist der letztere der grössere, und endlich tritt allein eine permanente Aenderung auf. Die Aenderung von PM , ausgedrückt in Procenten von TM , folgt wieder dem am Ende des vorigen Abschnitts ausgesprochenen Gesetz. Sie geht bei viermaliger Wirkung der Kraft bis zu 23 Proc. des TM herauf, es beträgt also dann die bleibende Wirkung der Kraft etwa $\frac{1}{4}$ der vorübergehenden.

Weitere Beobachtungen wurden an dem 15 cm langen, 0,275 cm dicken Stahlstabe der Tab. 3 angestellt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate derselben und ist nach dem vorigen ohne weiteres verständlich. Grösste Kraft war wieder $W = 0$, die kleinere Kraft wurde viermal angewandt. (Siehe Tab. 10 folgende Seite)

Bei diesem Stahlstab bringt schon die zweite Anwendung der Kraft nur eine Abnahme des permanenten Moments hervor, die Periode positiver $\delta.PM$ findet sich nur bei der 1. Wirkung. Infolge dessen nimmt das Maximum der positiven $\delta.PM$, das nach einmaliger Wirkung 0,4 Proc. des PM beträgt, bei wiederholter Anwendung der Kraft sofort ab und ist nach der 4. Wirkung auf 0,2 Proc. gefallen, während dagegen das grösste negative $\delta.PM$ von 0,7 Proc. auf 1,4 Proc. gestiegen ist.

Bezüglich des Verhältnisses, in welchem $\delta.TM$ und $\delta.PM$ stehen, ergibt sich das gleiche Resultat wie bei dem Drahtbündel.

Die Zunahme von PM beträgt nach viermaliger Wirkung der Kraft höchstens 0,4 Proc. des TM (bei dem Drahtbündel Tab. 9 1,7 Proc.) und die Abnahme scheint schon bei $W = 130$ ein Maximum von 15–16 Proc. zu erreichen.

Da mit viermaliger Anwendung der Kraft offenbar das Maximum der Wirkung noch nicht erreicht war, so liess man später die Kraft mit 8 Impulsen wirken. Es war dann $PM_{W=0} = 826$. $i_{W=0} = 632$. Fig. 3.

Tabelle 10.

W	$\delta \cdot PM$				TM_1	$\delta \cdot TM$	$\delta \cdot PM$	$\delta \cdot GM$	$\frac{\delta \cdot PM}{TM} \cdot 100$
	1. Wirkung	2. Wirkung	3. + 4. Wirk.	1. - 4. Wirk.					
$PM_{W=0} = 813$									
1	+1,0	0	0	+1,0	479,0	-8,3	+0,8	-8,0	$\pm 0,0$
2	+2,3	-0,2	-0,8	+1,8	450,2	-8,5	± 0	-8,5	$\pm 0,0$
3,6	+2,8	-0,2	-0,9	+1,7	412,5	-8,5	+0,5	-4,5	+0,1
5	+2,8	-0,4	-1,3	+1,1	378,0	-4,8	+1,0	-8,8	+0,3
7	+3,3	-0,3	-1,3	+1,7	397,6	-6,6	+1,4	-5,2	+0,4
10	+3,5	-0,9	-1,8	+0,8	283,6	-12,5	+1,0	-11,5	+0,4
13	+2,6	-1,0	-1,5	+0,1	281,6	-12,6	-0,2	-12,8	+0,1
17	+0,1	-3,1	-2,8	-5,3	178,3	-12,3	-2,2	-14,5	-1,3
21	-2,4	-2,5	-2,6	-7,5	142,0	-12,1	-1,9	-14,0	-1,5
25	-3,0	-2,6	-3,4	-9,0	115,0	-9,4	-3,2	-12,6	-3,0
30	-4,0	-3,1	-3,3	-10,4	94,4	-6,7	-4,3	-11,0	-4,9
35	-5,0	-3,3	-2,9	-11,2	79,8	-4,6	-5,2	-9,8	-7,0
42	-5,3	-3,1	-2,8	-11,2	65,6	-3,4	-4,3	-7,7	-7,0
$PM_{W=0} = 610$									
50	-5,5	-3,0	-2,4	-10,9	88,5	-5,8	-7,0	-12,3	-8,4
60	-5,8	-2,7	-2,1	-10,8	72,5	-3,3	-7,5	-10,8	-10,9
75	-5,1	-2,9	-2,0	-10,0	57,5	-1,8	-6,7	-8,5	-12,0
90	-5,0	-2,2	-1,6	-8,8	47,6	-1,8	-5,8	-7,6	-12,6
110	-4,2	-1,8	-1,5	-7,5	38,6	-1,1	-5,0	-6,1	-13,3
130	-8,7	-1,5	-1,0	-6,2	32,8	-0,3	-5,0	-5,8	-15,6
150	-3,7	-1,9	-1,3	-6,9	27,9	-0,9	-4,1	-5,0	-14,8
190	-3,2	-1,3	-0,7	-5,2	21,7	± 0	-3,2	-3,2	-14,8
250	-1,4	-1,0	-0,6	-3,0	16,2	± 0	-2,5	-2,5	-15,6
350	-1,6	-0,6	-0,7	-2,9	11,5	± 0	-1,7	-1,7	-15,0

Tabelle 11.

W	1	1,5	2	3,5	5	7	10	18
i	562	—	505	438	386	334	277	237
1. Impuls	+1,3	+1,5	+1,8	+2,8	+2,8	+3,9	+3,5	+0,9
2.—8. Imp.	+0,2	—1,0	—0,9	—3,5	—3,5	—4,4	—6,4	—7,7
1.—8. Imp.	+1,5	+0,5	+0,9	—0,7	—0,7	—0,5	—2,9	—6,8

W	17	21	30	40	50	75	100
i	198	171	130	103	84	59	46
1. Impuls	— 1,5	— 2,6	— 4,8	— 5,5	— 5,3	— 5,0	— 4,2
2.—8. Imp.	— 9,0	— 9,3	— 8,2	— 7,9	— 6,7	— 5,0	— 3,9
1.—8. Imp.	—10,5	—11,9	—13,0	—13,4	—12,0	—10,0	—8,1

Die neutrale Kraft liegt also nach acht Impulsen erheblich höher, als nach vier; doch finden sich kleine positive Aenderungen von PM immer noch bei den der grössten Kraft nahe liegenden Kräften. Die Abnahme von PM erreicht jetzt 1,6 Proc., sie wächst aber bei folgenden Impulsen immer noch etwas an. Es möge angefügt werden, dass bei mehreren anderen Stahlstäben nach achtmaliger Wirkung der kleineren Kräfte das PM der grössten nur eine Abnahme zeigte.

Bei einem weichen Eisenstab wirkt die wiederholte Anwendung einer kleineren Kraft wie bei den Eisendrahtbündeln. Ein Stab von 17 cm Länge und 0,6 cm Dicke gab nach achtmaliger Magnetisirung durch eine kleinere Kraft maximale $\delta.PM$ von +1,7 und —3,3 Proc. Hier war also die mögliche Abnahme von PM etwa doppelt so gross als die Zunahme, während einmalige Wirkung das umgekehrte Resultat, nämlich +1,7 und —0,7 Proc. gab.

§ 4. Wirkung zweier aufeinander folgender kleinerer Kräfte

a) Beide Kräfte sind von beliebiger Grösse. Es werde zuerst der Körper einer gewissen grössten Kraft ($W=0$), sodann einer beliebigen kleineren Kraft p und endlich irgend einer der Kräfte $\pi \geq p$ unterworfen. Jede Kraft wurde nur einmal angewandt.

Tabelle 12.

Drahtbündel in Paraffin. $PM_{W=0} = 802$. Die Kräfte p waren: $W = 5; 30; 60; 200$. Dieselben änderten (zweite Ver-

ticalreihe) das $PM_{W=0}$ um $+8,5$, $+10,9$, $-1,5$, $-4,2$, sodass die Kräfte π resp. die $PM = 810,5$, $812,9$, $800,5$, $797,8$ vorfinden. Die Aenderungen, welche die $\pi \approx p$ diesen PM zufügen, finden sich in der 3.—6. Reihe.

W	$\delta . PM_{W=0}$	$\delta . PM_{W=5}$	$\delta . PM_{W=30}$	$\delta . PM_{W=60}$	$\delta . PM_{W=200}$
5	+ 8,5	+ 1,5			
10	+11,0	+ 6,5			
15	+12,2	+ 9,2			
20	+12,3	+ 9,8			
25	+12,1	+10,1			
30	+10,9	+10,0	+ 0,9		
35	—	—	+ 0,8		
40	+ 6,2	+ 5,7	± 0		
50	+ 1,3	+ 1,1	-2,6		
60	- 1,5	- 2,0	-3,5	-3,4	
70	—	—	—	-4,1	
80	- 3,5	- 4,5	-4,8	-4,1	
100	- 4,5	- 5,2	-4,5	-4,2	
130	- 5,3	- 5,4	-4,7	-4,0	
160	- 4,8	- 5,0	-4,2	-3,2	
200	- 4,2	- 4,4	-3,7	-2,8	-2,5
220	—	—	—	—	-2,1
250	- 3,5	—	—	—	-2,0
300	- 3,5	—	—	—	-1,9
400	- 2,7	- 3,1	-2,6	-1,9	-1,2
550	- 2,1	—	—	—	—

Die Wirkung der Kraft π auf $PM_{W=0} + \delta . PM_{W=0}$ hängt von π in derselben Weise ab, wie die Wirkung von p auf $PM_{W=0}$ von p abhängt; nur zieht sich mit abnehmendem p das Gebiet der positiven $\delta . PM$ immer mehr zusammen, indem zugleich ihr Maximum kleiner wird, und es verschwindet ganz, sobald oder wohl noch bevor p gleich der neutralen Kraft geworden ist. Bei weiter abnehmendem p verschwindet auch das Gebiet der wachsend negativen $\delta . PM$, sodass, wenn p durch $W=200$ dargestellt ist, $\delta . PM$ mit abnehmendem π nur noch abnimmt.

Im allgemeinen ist die Wirkung einer Kraft π geringer, wenn ihr schon eine andere Kraft p vorher gegangen war. Nur in der Nähe der neutralen Kraft kann auch das Umgekehrte eintreten, ganz entsprechend dem bei der wiederholten Wirkung der nämlichen Kraft Beobachteten.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde dasselbe Drahtbündel zuerst bei $W=0$ magnetisirt ($PM_{W=0} = 785,0$), dann bei $W=15$ oder bei $W=120$, und endlich bei irgend einem

Widerstand $0 < W < \infty$. Der Unterschied gegen die vorige Reihe liegt also nur darin, dass die Kraft π sowohl kleiner als grösser wie p war.

Tabelle 13.

$PM_{W=0} = 785,0$ wird durch Magnetisirung bei $W = 15$ auf $PM_{W=15} = 797,3$, durch Magnetisirung bei $W = 120$ auf $PM_{W=120} = 779,6$ gebracht. Magnetisirung bei einem der folgenden verzeichneten Widerstände änderte das PM dann um die beistehenden Werthe.

W	0	3	5	7	10	12	15	20	30	40
$\delta. PM_{W=15}$	-12,8	-7,5	—	-3,2	—	-1,8	+ 1,8	+ 3,5	+ 5,1	+ 1,6
$\delta. PM_{W=120}$	+ 5,4	—	+12,6	—	+15,6	—	+16,2	+16,1	+13,5	+7,1

W	60	80	90	100	120	140	150	180	250
$\delta. PM_{W=15}$	- 4,0	—	- 4,8	—	- 4,7	—	- 4,2	—	—
$\delta. MP_{W=120}$	- 1,2	-2,9	—	-3,4	- 3,2	-2,7	—	- 2,3	- 1,7

Das durch $W = 15$ vergrösserte PM wird also durch Kräfte von $W = 0$ bis $W = 12$ in abnehmendem Maasse vermindert, durch Kräfte zwischen $W = 15$ und $W = 40$ zuerst in zunehmendem, dann in abnehmendem Maasse vergrössert, und durch noch kleinere Kräfte zuerst wieder zu-, dann abnehmend geschwächt. Das Verhalten der Kräfte, welche kleiner als $W = 15$ oder diesem höchstens gleich sind, bestätigt den aus Tab. 12 gezogenen Schluss. $PM_{W=15}$ wird also durch zwei Kräfte nicht geändert: die eine, zwischen $W = 40$ und $W = 60$ liegende, ist der neutralen Kraft für $PM_{W=0}$ etwa gleich, die andere liegt zwischen $W = 12$ und $W = 15$.

Das durch $W = 120$ geschwächte PM verhält sich gegen eine folgende Kraft zwischen $W = 0$ und $W = \infty$ qualitativ ebenso, wie wenn $W = 120$ gar nicht gewirkt hätte; es ist nur das positive Maximum von $\delta. PM_{W=120}$ etwas grösser und das negative etwas kleiner, als das von $\delta. PM_{W=0}$.

Wir bestimmen weiter die Aenderung, welche $PM_{W=0}$ durch die beiden aufeinander folgenden Kräfte p ($W = 15$, resp. 120) und π ($0 < W < \infty$) zusammen erleidet. Man er-

hält dieselbe durch Addition von 12,3 zu $\delta \cdot PM_{W=15}$, resp. durch Subtraction von 5,4 von $\delta \cdot PM_{W=120}$.

Tabelle 13_a.

$\pi : W =$	0	3	5	7	10	12	15	20	30	40
$\delta \cdot PM_{W=0}$										
$p : W = 15$	0	+4,5	—	+9,4	—	+11,5	+13,9	+15,7	+17,1	+18,6
$p : W = 120$	0	—	+8,3	—	+10,9	—	+11,3	+11,5	+8,5	+2,5
$\pi : W =$	60	80	90	100	120	140	150	180	250	

$\delta \cdot PM_{W=0}$										
$p : W = 15$	+8,7	—	+7,9	—	+7,1	—	+7,8	—	—	
$p : W = 120$	—6,2	—7,8	—	—8,0	—8,0	—7,5	—	—7,0	—6,7	

Ist also p durch $W=15$ dargestellt, so besteht die Aenderung des $PM_{W=0}$ durch p und π stets in einer Zunahme, die am grössten bei $W=30$ und am kleinsten bei $W=120$ ist. Dabei ist für Kräfte π , welche zwischen $W=0$ und $W=12$ liegen, die Wirkung kaum eine andere, als ohne Einschaltung von p . Ist aber p durch $W=120$ dargestellt, so wird $PM_{W=0}$ durch p und π mit abnehmendem π zuerst zunehmend, dann abnehmend vergrössert, darauf ebenso verringert, und dabei ist die Zunahme zuerst etwa ebenso gross, dann kleiner, die Abnahme dagegen grösser, als wenn nur π allein (einmal) gewirkt hätte.

Wir können also die Resultate folgendermaassen zusammenfassen:

Ist das $PM_{W=0}$ durch eine kleinere Kraft p ($W=15$ oder 120) geändert worden, so verhält sich das geänderte PM gegen folgende Kräfte π (zwischen $W=0$ und $W=\infty$) qualitativ gerade so, wie $PM_{W=0}$, nach $W=120$ von den grössten Kräften an, nach $W=15$ erst von $W=15$ an. Die Gesamtänderung des $PM_{W=0}$ durch p und π ist von der zuletzt angewendeten Kraft π allein nur dann bestimmt, wenn diese erheblich grösser als die zwischengeschaltete p ($W=120$) oder wenigstens etwas grösser ($W=15$) ist. Ist π dagegen kleiner oder beinahe ebenso gross wie p , so ist die Aenderung des $PM_{W=0}$ von beiden Kräften abhängig.

Es soll endlich noch ausführlicher die Frage beantwortet

werden, ob die Reihenfolge, in welcher zwei kleinere Kräfte P und p auf $PM_{W=0}$ wirken, von Einfluss auf die Aenderung des PM ist. Auch zu diesen Versuchen diente das Drahtbündel in Paraffin.

Tabelle 14.

$PM_{W=0} = 802$. Auf dasselbe wirken nacheinander in der Folge Pp oder pP die kleineren Kräfte P und p , wo $P > p$.

Kraft	W	PM	W	PM	W	PM	W	PM	W	PM	W	PM	W	PM
p	100	797,0	25	814,2	5	810,4	10	813,7	15	815,0	35	810,0	45	804,5
P	15	812,8	15	813,8	3	808,0	5	810,4	10	814,0	25	812,0	35	806,0
P	15	814,2	15	815,0	3	806,7	5	810,8	10	813,9	25	813,6	35	809,9
p	100	809,2	25	820,0	5	810,5	10	817,1	15	819,5	35	813,8	45	807,3
p	60	799,6	80	797,8	120	797,1	200	798,1	400	799,4	80	797,5		
P	45	799,9	60	795,6	80	794,0	120	794,3	200	796,4	35	806,4		
P	45	804,7	60	800,0	80	797,6	120	797,1	200	798,0	35	809,5		
p	60	800,4	80	795,8	120	794,0	200	794,5	400	796,5	80	804,8		

Diese Versuche zerfallen in drei Gruppen: entweder vergrössern P und p beide das $PM_{W=0}$, oder sie schwächen es beide, oder es übt P eine vergrössernde, p aber eine schwächende Wirkung aus.

Die Tabelle zeigt nun, dass, wenn P und p beide das $PM_{W=0}$ erhöhen, die grössere Zunahme durch die Reihenfolge Pp der Kräfte erzielt wird, dass dagegen die Reihenfolge keinen Einfluss ausübt, wenn beide das $PM_{W=0}$ schwächen. Im letzteren Falle ist zwar die schwächende Wirkung jeder der beiden Kräfte kleiner, wenn die andere zuvor schon gewirkt hat, aber dieses Minus ist — innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler — bei P und p nicht verschieden. Dagegen ist bei Kräften P und p , von denen jede einzelne das $PM_{W=0}$ erhöht, die Zunahme durch P, p schon grösser, als die durch P allein, und das auf p folgende P führt bei den grössten Kräften sogar wieder eine Abnahme herbei.

Wenn jedoch P das $PM_{W=0}$ erhöht und p es verringert, dann ergibt die Combination p, P ein grösseres PM als P, p . Eine Ausnahme kann diese Regel nur dann erleiden, wenn P und p der neutralen Kraft nahe liegen ($W = 45$ und 60).

b) Die eine Kraft ist der neutralen gleich. — Ein besonderes Interesse beansprucht der Fall, wo eine der beiden Kräfte, und zwar die zuerst angewendete, der neutralen Kraft gleich ist.

Diese hinterlässt keine, an der Grösse des permanenten Momentes messbare Spur ihrer Wirkung, und deshalb könnte man vermuthen, dass eine der neutralen folgende Kraft ganz ebenso wirken wird, wie wenn sie unmittelbar auf $W=0$ gefolgt wäre.

Die nachstehende Tabelle bezieht sich auf das Drahtbündel in Paraffin. Das $PM_{W=0} = 802$ erfuhr keine Aenderung durch Magnetisirung bei $W=53$. Man liess nun irgend eine Kraft entweder direct nach $W=0$ oder erst nach Einschaltung von $W=53$ wirken.

Tabelle 15.

W	5	10	15	20	25	30	40	50
$\delta . PM_{W=0}$	+8,2	+11,8	+12,6	+13,0	+12,5	+11,0	+6,0	+1,4
$\delta . PM_{W=0,53}$	+7,7	+10,4	+10,5	+10,3	+9,3	+7,7	+1,9	-2,3

W	60	80	100	130	160	200	300	
$\delta . PM_{W=0}$	-1,5	-4,0	-5,0	-4,6	-4,5	-3,9	-3,5	
$\delta . PM_{W=0,53}$	-4,1	-4,5	-4,4	-4,0	-3,3	-2,7	-2,1	

$W=53$ hatte nur einmal gewirkt. Bei wiederholter Wirkung dieser Kraft würde eine Abnahme von $PM_{W=0}$ eingetreten sein. Soll also die eingeschaltete Kraft öfters angewendet werden, ohne dass doch schliesslich eine Aenderung von $PM_{W=0}$ eingetreten ist, so muss man sie etwas grösser wählen. Bei den folgenden Versuchen wurde sechsmal bei $W=40$ magnetisirt. Es nahm dann PM beim ersten Impuls zu, die Zunahme wurde aber durch die folgenden Impulse wieder aufgehoben. (Cf. Tab. 7.)

Tabelle 16.

W	15	25	30		60	
			1 mal	6 mal	1 mal	6 mal
$\delta . PM_{W=0}$	+13,2	+12,0	+11,4	+9,5	-1,0	-11,0
$\delta . PM_{W=0,40}$	+7,6	+4,9	+3,2	+4,0	-1,6	-5,5

In zwei Fällen war also die der neutralen folgende Kraft nicht einmal, sondern sechsmal zur Anwendung gebracht. Bei den Versuchen der folgenden Tabelle ging man, um jedenfalls eine Grenze der Wirkung zu erreichen, bis zu 17maliger Anwendung herauf.

Tabelle 17.

W	15			25			50		
	1 mal	9 mal	17 mal	1 mal	9 mal	17 mal	1 mal	9 mal	17 mal
$\delta . PM_{W=0}$	+13,0	+14,2	+13,4	+13,0	+11,5	+ 9,0	+1,5	-10,0	-13,0
$\delta . PM_{W=0,40}$	+ 7,5	+11,0	+10,0	+ 4,9	+ 7,5	+ 6,0	-1,2	- 6,0	- 8,5

W	100			130		
	1 mal	9 mal	17 mal	1 mal	9 mal	17 mal
$\delta . PM_{W=0}$	- 4,8	-16,1	-17,7	- 4,7	-13,9	-15,2
$\delta . PM_{W=0,40}$	- 2,0	- 5,2	- 5,9	- 2,0	- 4,0	- 4,0

Wir entnehmen zunächst der Tab. 15, dass auch nach Einschaltung der neutralen Kraft die $\delta . PM$ mit abnehmender Kraft p zuerst wachsend, dann abnehmend positiv sind, dann ins Negative wachsen und sich endlich wieder der Null nähern. Doch ist das positive und negative Maximum kleiner, und die die Maxima erzeugenden Kräfte, sowie die neutrale Kraft sind grösser geworden. Während dieselben, auf $PM_{W=0}$ wirkend, bei $W = 15 - 25$, $W = 100 - 130$, $W = 53$ lagen, erscheinen sie nach Magnetisirung bei $W = 53$ auf $W = 10 - 20$, $W = 80 - 100$, $W = 40 - 50$. Eine Verschiebung in dem gleichen Sinne hat sich aber auch bei der wiederholten Wirkung einer und derselben Kraft (3. Abschnitt) ergeben.

Während nun, wenn die neutrale Kraft durch einmalige Magnetisirung bei $W = 53$ dargestellt ist, die Unterschiede der $\delta . PM$ sich noch in ziemlich engen Grenzen halten, so treten dagegen erheblichere Unterschiede in den Tabellen 16 und 17 auf, wo $W = 40$ sechsmal eingeschaltet war. Nach Einschaltung dieser Kraft, obwohl sie nach sechsmaliger Wirkung das $PM_{W=0}$ gänzlich ungeändert liess, erscheinen die $\delta . PM$ zum Theil erheblich reducirt. Die Unterschiede zwischen den $\delta . PM_{W=0}$ und den $\delta . PM_{W=0,40}$ verschwinden

auch dann nicht, wenn man die Kraft sehr oft anwendet. Sie werden dadurch wohl etwas kleiner bei solchen Kräften, die das $PM_{W=0}$ vergrössern, aber bei denen, welche das $PM_{W=0}$ schwächen, werden sie noch erheblicher.

Das Resultat dieser Versuche ist demnach, dass die Einschaltung der neutralen Kraft die Aenderung des $PM_{W=0}$ durch eine folgende vermindert; Ausnahmen hiervon können nur bei solchen Kräften eintreten, welche der neutralen nahe liegen.

Das permanente Moment ist, ohne dass seine Grösse sich änderte, stabiler geworden, vornehmlich gegenüber solchen kleinen Kräften, die es zu schwächen suchen.

§ 5. Wirkung vieler aufeinander folgender Kräfte, welche von der maximalen Kraft bis zur Null abnehmen und wieder bis zur maximalen wachsen.

Während bei den bisher geschilderten Versuchen der Eisenkörper höchstens zwei aufeinander folgenden kleineren Kräften unterworfen war, bringen wir jetzt eine grössere Anzahl kleinerer Kräfte hintereinander in solcher Reihenfolge zur Wirkung, dass das permanente Moment einen Kreisprocess beschreibt. Das ist der Fall, wenn man von der maximalen Kraft ausgehend, nach und nach bis zu verschwindenden Kräften herab- und dann wieder bis zur maximalen aufsteigt.

Die folgende Tabelle bezieht sich auf das Drahtbündel in Paraffin und enthält unter den Rheostatenwiderständen die bezüglichen PM , welche in der ab- und aufsteigenden Reihe der Kräfte beobachtet wurden. Fig. 4.

Tabelle 18.

W	0	3	5	7	10	12	15	17	20
$PM_{absteig.}$	800,0	805,5	809,3	812,8	817,9	819,2	821,9	823,1	825,0
$PM_{aufsteig.}$	800,0	804,7	807,0	809,0	812,0	813,0	815,3	816,3	817,5

W	22	25	30	35	40	50	60	80	100
$PM_{absteig.}$	825,9	827,0	828,7	829,0	828,2	826,5	824,8	823,0	822,5
$PM_{aufsteig.}$	—	820,2	821,5	—	821,5	820,9	820,9	821,2	821,5

W	130	160	200	250	300	400	500	700	1000
$PM_{\text{absteig.}}$	821,9	821,6	821,5	821,5	821,5	821,5	821,8	821,7	821,8
$PM_{\text{aufsteig.}}$	—	822,0	821,9	—	822,0	821,9	821,9	821,9	821,8

Es nimmt also bei absteigenden Kräften PM zu und erreicht bei $W = 30 - 35$ ein Maximum, welches das $PM_{W=0}$ um 3,6 Proc. übertrifft; dann nimmt es bis $W = 130$ wieder um 0,9 Proc. ab und bleibt von da an constant.

Bei wieder aufsteigenden Kräften ändert es sich auch fast gar nicht bis $W = 30^1$, dann nimmt es ab und erreicht bei $W = 0$ wieder den Anfangswerth. 800,0 war das in dem Drahtbündel überhaupt inducirbare PM , wenn das Zurückgreifen auf kleinere Kräfte ausgeschlossen ist. Durch Anwendung successiv kleinerer Kräfte bis $W = 130$ oder $W = \infty$ kann dasselbe aber noch um 2,7 Proc. und, wenn man nur bis $W = 30$ geht, sogar um 3,6 Proc. vergrößert werden. Dagegen wurde durch geeignet häufige Anwendung einer und derselben Kraft eine Zunahme von höchstens 2 Proc. erreicht. [Tab. 8. $W = 15$. (4 mal)].

Diejenigen Kräfte, welche bei unmittelbarer Wirkung auf $PM_{W=0}$ dasselbe schwächen, vermindern in der absteigenden Reihe zum Theil das PM auch bei der jetzigen Versuchsanordnung in geringem Maasse, zum Theil sind sie ohne jede Wirkung. In der aufsteigenden Reihe aber scheinen solche Kräfte fast gar nicht auf PM zu wirken. Man kann also durch Magnetisirung mit allmählich abnehmenden Kräften das permanente Moment in einen solchen Zustand versetzen, dass es trotz seiner das normale Sättigungsmoment um 2,7 Proc. übertreffenden Grösse durch ein weites Gebiet kleiner Kräfte keine Aenderung erleidet.

Die Tab. 19 bezieht sich auf den 0,275 cm dicken Stahlstab. Fig. 5.

1) Wahrscheinlich findet doch von $W = 100$ bis $W = 50$ eine kleine Abnahme und von $W = 50$ bis $W = 40$ eine kleine Zunahme statt. Cf. die folgenden Tabellen.

Tabelle 19.

W	0	1	2	3,5	5	7	10	13
i	682	562	505	488	386	334	277	237
$PM_{absteig.}$	$\begin{smallmatrix} 900 + \\ 29,2 \end{smallmatrix}$	30,9	31,8	32,7	33,0	33,0	33,0	31,9
$PM_{aufsteig.}$	$\begin{smallmatrix} 900 + \\ 29,2 \end{smallmatrix}$	27,8	27,0	26,5	26,0	25,2	24,2	23,5

W	17	21	25	30	40	50	60	75
i	198	171	—	130	108	84	—	59
$PM_{absteig.}$	$\begin{smallmatrix} 900 + \\ 30,1 \end{smallmatrix}$	28,5	27,0	25,7	24,8	24,2	24,0	23,8
$PM_{aufsteig.}$	$\begin{smallmatrix} 900 + \\ 22,6 \end{smallmatrix}$	22,7	22,8	23,0	23,2	23,5	23,5	23,7

W	90	110	140	180	230	300	400	600
i	—	46	—	—	—	—	—	—
$PM_{absteig.}$	$\begin{smallmatrix} 900 + \\ 23,7 \end{smallmatrix}$	23,6	23,5	23,5	23,4	23,5	23,5	23,5
$PM_{aufsteig.}$	$\begin{smallmatrix} 900 + \\ 23,6 \end{smallmatrix}$	23,5	23,6	23,5	23,6	23,5	23,5	23,5

Auch bei diesem Stahlstab nimmt $PM_{W=0}$ anfangs zu, aber nur um 0,5 Proc., darauf um 1,1 Proc. ab und bleibt von $W=110$ an constant auf einem Werthe, welcher um 0,6 Proc. kleiner als $PM_{W=0}$ ist. Bei wieder aufsteigenden Kräften bleibt PM bis $W=50$ constant, nimmt bis $W=17$ um 0,1 Proc. ab und darauf bis zum Anfangswerthe zu.

Der Kreisprocess verläuft also bei Stahl nur insofern anders als bei dem Eisendrahtbündel, als die Abnahme des PM die Zunahme übertrifft, sodass, wenn sehr kleine Werthe der Kraft erreicht sind, das PM unter den Anfangswerth gesunken ist, und nun folgende aufsteigende Kräfte eine Zunahme desselben verursachen.

Die Untersuchung anderer Stahlstäbe und Drahtbündel lieferte kein wesentlich anderes Resultat. Ein Eisenstab von 0,6 cm Dicke und 17 cm Länge schloss sich in seinem Verhalten dem Drahtbündel an: In der absteigenden Reihe der Kräfte nahm PM zuerst um 3,6 Proc. zu, dann um 2,0 Proc. ab; in der aufsteigenden Reihe trat anfangs eine sehr geringe Abnahme, dann eine kleine Zunahme ein, und dieser folgte die Abnahme bis zum Anfangswerth.

§ 6. Einfluss der Gestalt des Eisenkörpers.

Zur Untersuchung des Einflusses, welchen möglicherweise die Gestalt des Eisenkörpers auf die Wirkung kleinerer Kräfte ausübt, dienten zunächst vier Stahlstäbe aus dem gleichen Material, von der gleichen Länge von 15 cm, aber verschiedener Dicke. Ich führe die vollständigen Beobachtungsreihen nicht an, sondern nur die grösste Zunahme des *PM* in Procenten desselben, sowohl nach einmaliger als nach achtmaliger Anwendung einer kleineren Kraft. Die grösste Kraft war bei den vier Stäben die gleiche.

Tabelle 20.

Stab	I		II		III		IV	
Dicke	0,57 cm		0,275 cm		0,175 cm		0,07 cm	
Maximale	Zunahme	Abnahme	Zun.	Abn.	Zun.	Abn.	Zun.	Abn.
Nach 1 Impuls	0,2	0,5	0,5	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3
Nach 8 Impuls.	0,06	1,2	0,2	1,6	0,02	0,4	0	0,5

Bei allen vier Stäben nimmt durch wiederholte Magnetisirung die Zunahme erheblich ab und wird bei drei Stäben verschwindend klein, während die Abnahme beträchtlich grösser wird.

Stab I und II scheinen sich in ihrem Verhalten nahe zu stehen, ebenso Stab III und IV. Diese zeigen eine erheblich kleinere Abnahme als jene. Berücksichtigt man ferner, dass die dickeren Stäbe sicher noch weiter von der Sättigung mit *PM* entfernt sind, als die dünneren, so würden nach dem zweiten Abschnitt bis zu erreichter Sättigung die Werthe für die dickeren Stäbe mehr zunehmen, als für die dünneren, der in Tab. 20 bestehende Unterschied zwischen den dickeren und den dünneren Stäben also noch grösser werden.

Die Untersuchung lässt sich aber auch in der Weise führen, dass man dünne Eisendrähte in kleinerer oder grösserer Zahl verbunden magnetisirt.

Die untersuchten Drähte waren 20 cm lang und 0,03 cm dick und wurden zu 2, 4, 8, 22 oder 45 zusammengefügt.

Die 2, 4 oder 8 Drähtchen steckten locker verbunden in einer Glasröhre von 0,6 cm Weite, während die 45 Drähte in die letztere Röhre entweder locker oder auch fest zusammengewickelt gesteckt waren. Ich gebe zunächst die absolute Aenderung des $PM_{W=0}$ an, welche durch 8 Impulse einer kleineren Kraft hervorgebracht wurde.

Tabelle 21.

W	5	10	15	20	30	40	60	
2 Dr. $PM_{W=0}=97$	+0,2	+0,3	—	+ 0,4	— 0,1	—	— 0,3	$\delta \cdot PM_{W=0}$
4 Dr. $PM_{W=0}=186$	+0,7	+0,6	+ 1,0	+ 0,6	+ 0,7	+ 0,3	— 0,5	
8 Dr. $PM_{W=0}=377$	+1,0	+1,4	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,7	+ 0,9	— 0,9	
22 Dr. $PM_{W=0}=810$	+3,5	+5,0	+ 6,5	+ 7,3	+ 8,3	+ 6,9	+ 2,8	
45 Dr. locker $PM_{W=0}=805$	+5,5	+7,6	+12,2	+13,9	+17,2	+17,1	+12,3	
45 Dr. fest $PM_{W=0}=804$	+4,8	+8,0	+10,7	+11,8	+13,6	+13,0	+ 9,4	

W	80	100	130	160	200	250	350	
2 Dr. $PM_{W=0}=97$	—0,2	—0,4	—0,7	—	—	—	—	$\delta \cdot PM_{W=0}$
4 Dr. $PM_{W=0}=186$	—0,8	—0,6	—0,8	—0,9	—0,6	—0,4	—	
8 Dr. $PM_{W=0}=377$	—1,5	—1,8	—2,1	—1,5	—2,1	—1,5	—1,8	
22 Dr. $PM_{W=0}=810$	—0,5	—2,8	—4,6	—5,1	—5,4	—4,2	—3,4	
45 Dr. locker $PM_{W=0}=805$	+4,0	+2,0	—3,8	—5,7	—7,2	—8,2	—6,1	
45 Dr. fest $PM_{W=0}=804$	+4,5	—1,3	—5,6	—7,3	—8,5	—7,7	—6,9	

Die maximale Zu- und Abnahme in Procenten von $PM_{W=0}$ berechnet sich für 1 und für 8 Impulse:

	1 Impuls		8 Impulse	
	Zunahme	Abnahme	Zunahme	Abnahme
2 Drähte	0,3	0,3	0,5	0,7
4 "	0,4	0,2	0,5	0,5
8 "	0,5	0,2	0,5	0,6
22 "	0,8	0,3	1,0	0,7
45 " locker	1,6	0,3	2,1	1,0
45 " fest	1,4	0,4	1,7	1,1

Bei zwei Drähten sind zwar die $\delta \cdot PM$ schon wegen des kleinen PM selbst sehr klein, doch ist ihr bekannter Verlauf ohne weiteres deutlich. Denselben Verlauf nehmen denn auch die $\delta \cdot PM$ bei allen übrigen Drahtcombinationen. Je

mehr Drähte zu einem Bündel vereinigt werden, desto kleiner wird die neutrale Kraft. Sie liegt bei zwei Drähten zwischen $W=20$ und 60 und bei 45 Drähten zwischen $W=80$ und 100 , resp. $W=100$ und 130 . Die procentische Zu- und Abnahme bleiben anfänglich, bis zu 8 Drähten, etwa constant, wachsen dann aber, vornehmlich die Zunahme, welche bei 22 und 45 Drähten nicht nur nach 1 Impuls, sondern auch nach 8 Impulsen die Abnahme erheblich übertrifft.¹⁾ Die feste Zusammenschnürung der 45 Drähte lässt die Zunahme kleiner werden und die Abnahme unbedeutend wachsen.

Das Resultat dieser Versuche, dass mit wachsender Zahl der Drähte in einem Bündel, also mit wachsender Dicke derselben die kleineren Kräfte eine grössere Wirkung ausüben, ist in Uebereinstimmung mit dem Schluss, welcher aus den Versuchen mit den vier Stahlstäben gezogen wurde.

Man kann vermuthen, dass eine grössere Wirkung auch durch Abnahme der Länge des Stabes oder der Drähte erreicht wird. Es wurde daher ein Drahtbündel, welches aus einer grossen Zahl 20 cm langer, dünner, fest zusammengefügt Drähte bestand, untersucht, sodann in zwei Bündel von je 10 cm Länge zersägt, und diese wieder untersucht. Das $PM_{W=0}$ des ungetheilten Bündels war 816, das $PM_{W=0}$ der beiden Hälften, welche ummagnetisirt wurden, bevor man sie untersuchte, 488 resp. 489. Die beiden Hälften ergaben so wenig verschiedene $\delta.PM$, dass ich mich auf die Mittheilung der mit der einen Hälfte erhaltenen Resultate beschränken kann. Ich verzeichne auch nur die $\delta.PM$ nach achtmaliger Anwendung der kleineren Kraft und reducire die $\delta.PM$ der Bündelhälfte auf das $PM_{W=0}$ des ungetheilten Bündels.

Tabelle 22.

W		1	2	8,5	5	7	10	15
$\delta.PM$	Ganzes Bündel	+ 5,4	+ 7,5	+ 10,8	+ 10,5	+ 14,2	+ 16,1	+ 15,5
	Halbes Bündel	+ 3,5	+ 5,2	+ 6,4	+ 9,8	+ 10,5	+ 9,3	+ 4,6

1) Ein so erhebliches Ueberwiegen der Zunahme über die Abnahme nach achtmaliger Magnetisirung ist sonst nicht beobachtet worden.

W	20	30	40	50	60	80	100
$\delta.PM$ { Ganzes Bündel	+ 14,0	+ 6,7	- 2,1	- 8,2	- 12,8	- 15,5	- 15,5
Halbes Bündel	± 0	- 10,0	- 14,7	- 17,2	- 18,2	- 19,1	- 18,1

W	130	160	200	250	350	500	
$\delta.PM$ { Ganzes Bündel	- 15,1	- 14,1	- 12,7	- 11,0	- 8,0	- 5,8	
Halbes Bündel	- 16,4	- 14,5	- 12,8	- 10,8	- 7,6	- 5,4	

Mit Verkürzung des Bündels auf die Hälfte treten also folgende Veränderungen ein: Die Kräfte, welche das Maximum der Zunahme, der Abnahme und keine Aenderung des PM hervorbringen, sind grösser geworden. Das Maximum der Zunahme hat von 2,0 auf 1,3 Proc. abgenommen und das Maximum der Abnahme ist von 1,9 auf 2,3 Proc. gewachsen. Während ich dieses Wachsen der Abnahme nach Tab. 21 erwartete, widerspricht dagegen das Sinken der Zunahme anscheinend dem Resultat der Tab. 21. Man kann jedoch nach dem zweiten Abschnitt vermuthen, dass mit Hinausschiebung der oberen Grenze der Kräfte bei dem verkürzten Bündel die Zunahme deshalb noch wachsen wird, weil vielleicht das Bündel bei $W=0$ noch nicht völlig mit PM gesättigt ist.

Ich betrachte durch die vorliegenden Versuche den Einfluss der Gestalt des Eisenkörpers auf die Wirkung kleinerer Kräfte nach einer grossen im Einzelnen noch nicht als befriedigend klargelegt. Dass aber ein solcher Einfluss besteht, scheint mir aus den vorliegenden Versuchen zweifellos hervorzugehen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

X. Ueber die Bestimmung des Maximums der Leitfähigkeit von sehr verdünnten Kupfervitriollösungen; von P. Sack.

Im IV. Bande der Zeitschrift für physik. Chemie zeigt Arrhenius¹⁾, dass das Leitungsvermögen der Electrolyte bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum besitzen muss. Die Richtigkeit seiner Folgerungen, welche er aus den Sätzen der Dissociationstheorie ableitet, weist er auch für unterphosphorige und Phosphorsäure experimentell nach. Für diese Flüssigkeiten liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei 54° resp. 74°, also bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur. Für andere Electrolyte erreicht die Leitfähigkeit erst bei einer viel höheren Temperatur ihren grössten Werth. Nun sind aber die Schwierigkeiten, welche bei der Bestimmung des Leitungsvermögens auftreten, ungleich grösser bei höherer, als bei niedriger Temperatur. Es ist daher nicht auffallend, wenn für andere Substanzen dieses Maximum noch nicht nachgewiesen ist, obwohl es doch werthvoll erscheint, die Leitfähigkeit auch bei höheren Temperaturen zu kennen, da zahlreiche Eigenschaften der Electrolyte aus dem Leitungsvermögen sich ableiten lassen. Um bis zu Temperaturen hinaufgehen zu können, die oberhalb der normalen Siedetemperatur der betreffenden Substanz liegen, wurde nach den Angaben des Herrn Prof. Winkelmann, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, ein Gefäss zur Aufnahme der Electrolyte construirt. Es wurde mit demselben die Leitfähigkeit sehr verdünnter Kupfersulfatlösungen bis über das Maximum hinaus bestimmt. Die Methode und Resultate dieser Untersuchungen sollen im Folgenden näher angegeben werden.

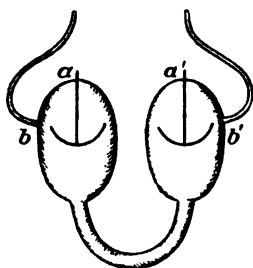
1) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie. 4. p. 96. 1889.

§ 1. Methode der Untersuchung.

Die Untersuchungen wurden mittelst der Wheatstone'schen Brücke nach der Methode von W. Kohlrausch durch Wechselströme und Telephon ausgeführt. Als Vergleichswiderstand dienten 2000 Siemens. Da grosse Temperaturschwankungen auftraten, so wurde der Vergleichswiderstand auf 0° reducirt. Zu diesem Zwecke befand sich in dem Kasten der benutzten Kohlrausch'schen Rolle ein Thermometer. Als Stromerzeuger diente ein kleiner Inductor, welcher durch zwei Groveelemente in Bewegung gesetzt wurde. Die Widerstandsgefässe befanden sich bei den Temperaturen unter 80° in einem Wasserbade, welches 20° hielt. Bei Temperaturen über 80° wurde ein Luftbad mit dreifacher Wandung benutzt. Dasselbe hielt etwa 14° . Der Abstand der inneren und äusseren Wand betrug 4 cm. Die Bäder wurden durch einen Bunsenbrenner, dessen Oeffnung mit einem Drahtkappchen bedeckt war, geheizt. Nach längeren Versuchen gelang es, die Temperatur so constant zu halten, dass die grösste Schwankung nicht mehr wie $0,1^{\circ}$ betrug. Der infolge der Temperaturschwankungen entstandene Fehler dürfte so 0,2 Proc. nicht übersteigen. Schwieriger war es, zu sehen, wann die Temperatur in dem Widerstandsgefäss gleich der war, welche das Thermometer anzeigte. Um dies zu sehen, wurden zwei Thermometer in das Luftbad gesteckt, von denen das eine zweifach, das andere nur einfach symmetrisch zu dem Widerstandsgefässe angebracht war. Die Thermometer zeigten so lange verschieden, bis das Gefäss die Temperatur des Bades angenommen hatte. Dass bei gleichem Stand der Thermometer dieselben wirklich die Temperatur der Flüssigkeit angaben, liess sich daran erkennen, dass keine Widerstandsänderungen eintraten, wenn die Bestimmungen von 5 zu 5 Minuten wiederholt wurden. Die Zuleitungsdrähte waren isolirt durch den Deckel des Bades geführt. Der Einfluss der Widerstandsschwankungen in denselben konnte gegenüber dem Widerstande der Flüssigkeit (4000 bis 12 000 Ohm) vernachlässigt werden.

Die angewandten Widerstandsgefässe hatten, wie die umstehende Figur zeigt, die Form des Kohlrausch'schen

Gefäßes. Der wesentliche Unterschied aber bestand darin, dass die Electroden bei *a* und *a'* fest in das Gefäß eingeschmolzen waren.



Zum Füllen des Gefäßes mit der zu untersuchenden Flüssigkeit waren bei *b* und *b'* Röhrchen angesetzt, die nach dem Füllen zugeschmolzen wurden.

Hierdurch war zweierlei erreicht. Einmal konnte sich die Concentration der Lösung durch Verdampfen nicht ändern. Denn der Unterschied der Dampfmengen in dem Raume ober-

halb der Flüssigkeit, der etwa 30 ccm Luft enthielt, war gegen die Menge der Flüssigkeit (280 ccm) so gering, dass dadurch kein merklicher Fehler entstehen konnte. Andererseits war es infolge des Zuschmelzens möglich, die Flüssigkeit bei höherer als der Siedetemperatur zu untersuchen.

Nachdem die Gefäße mit der Lösung gefüllt und zugeschmolzen waren, wurden sie zunächst bis zur Siedetemperatur erhitzt. Die Luftblasen, welche während des Erhitzens an den Electroden und den Wänden des Gefäßes in der Regel sich ansetzten, wurden durch Klopfen entfernt. Bei späterem Erhitzen zeigten sich dann keine Blasen mehr. Bei den ersten Versuchen fiel bei etwa 90° ein hellgrünes Salz aus, welches sich in dem hufeisenförmigen Theile des Gefäßes ansetzte. Eine Untersuchung ergab, dass es Kupfercarbonat war. Das benutzte Wasser war demnach kohlen-säurehaltig. Um diese auszutreiben, wurde das Wasser, ehe es zur Lösung benutzt wurde, ausgekocht. Hierdurch entwich der grösste Theil der Kohlensäure, so dass, selbst wenn die Flüssigkeit acht oder mehr Tage hindurch in dem Gefäße blieb, nur ganz winzige Spuren kohlensaures Kupfer ausfielen.

Eine weitere Schwierigkeit, welche sich besonders bei den verdünnten Lösungen geltend machte, entstand durch die Löslichkeit des Glases. Zwar ist das Kaliglas, aus dem die Widerstandsgefäße gefertigt waren (Jenaer-Normalglas), verhältnissmässig sehr widerstandsfähig, aber dennoch lösten sich bei neuen Gefäßen noch bedeutende Mengen. Da das

gelöste Glas an der Leitung Theil nahm, so wurde der Widerstand dadurch geringer. So war z. B. der Widerstand bei 18° , der vor dem Erhitzen 12 909 Ohm betragen hatte, nach dem Erhitzen nur noch 12 733, so dass er sich also um etwa 2 Proc. vermindert hatte. Viel günstiger wurde das Resultat, nachdem das Gefäss längere Zeit bei hoher Temperatur gehalten und dann mit einer neuen Lösung von derselben Concentration gefüllt wurde. Bei 18° betrug der Widerstand vor dem Erhitzen 12 771 Ohm, nach einmaligem Erhitzen noch 12 762 und nach mehrmaligem Erhitzen 12 752 Ohm. Dasselbe zeigte sich bei einem zweiten Gefässe. Viel grösser dagegen war der Einfluss bei einem Kohlrausch'schen Gefässe, das nicht aus Jenaer-Normalglas bestand. Nach jedem Erhitzen war der Widerstand etwa 1,2 Proc. geringer als vorher.

Bei den angestellten Messungen wurde immer von 18° ausgegangen, von 10° zu 10° der Widerstand gemessen und dann wieder zurück bis 18° . Das Mittel aus je zwei entsprechenden Beobachtungen wurde als der richtige Werth angenommen. Die aus einer längeren Reihe von Beobachtungen gefundenen Resultate weichen zwar durchschnittlich immer noch um etwa 0,5 Proc., einzelne sogar um 1 Proc., voneinander ab, diese Unterschiede sind aber immer noch klein gegenüber denen, welche andere Beobachter fanden, und die bis zu 5 Proc. gingen.

§ 2. Beobachtungsdaten.

Die untersuchten Kupfersulfatlösungen hatten den Procentgehalt $p = 0,321$, $p = 0,5$, $p = 0,642$; p bedeutet die Zahl der Gramme wasserfreien Salzes, welche auf 100 g Lösung kommen.

Da man die Genauigkeit von Untersuchungen am besten durch eine Vergleichung der Beobachtungszahlen selbst prüfen kann, so sind dieselben im Folgenden zusammengestellt; und zwar enthält die obere Zeile die Temperatur, Zeile 2 die beobachtete Leitfähigkeit λ , bezogen auf $\lambda_{18} = 1$.

I. Beobachtungsreihe ($p = 0,327$).

$t = 9,1^\circ$	$10,1^\circ$	$18,0^\circ$	$20,2^\circ$	$25,4^\circ$	$30,0^\circ$	$30,2^\circ$	$39,7^\circ$	$40,0^\circ$	$45,1^\circ$
$\lambda = 0,779$	0,823	1,000	1,052	1,157	1,257	1,258	1,469	1,476	1,566
$t = 50,2^\circ$	$59,9^\circ$	$60,1^\circ$	$69,9^\circ$	$70,3^\circ$	$80,0^\circ$				
$\lambda = 1,678$	1,847	1,847	1,991	1,989	2,065				
$t = 80,0^\circ$	$70,2^\circ$	$59,9^\circ$	$30,2^\circ$	$18,0^\circ$					
$\lambda = 2,039$	1,979	1,831	1,257	1,000					

Bei diesen Messungen hatte die Löslichkeit des Glases einen noch zu bedeutenden Einfluss. Nachdem das Gefäß mit einer neuen Lösung von derselben Concentration gefüllt war, ergaben sich folgende Resultate:

$t = 10,1^\circ$	18°	$20,1^\circ$	$20,2^\circ$	$29,8^\circ$	$30,0^\circ$	$40,1^\circ$	$49,9^\circ$	$50,1^\circ$	$60,0^\circ$
$\lambda = 0,821$	1,000	1,052	1,054	1,256	1,257	1,464	1,657	1,659	1,845
$t = 60,2^\circ$	70°	80°	$80,1^\circ$	$90,0^\circ$	$94,0^\circ$	$94,3^\circ$	$95,1^\circ$	$100,2^\circ$	
$\lambda = 1,849$	1,977	2,049	2,051	2,100	2,106	2,105	2,104	2,099	
$t = 100,1^\circ$	$89,8^\circ$	$70,3^\circ$	$60,1^\circ$	$59,8^\circ$	$45,2^\circ$	$30,0^\circ$	$18,1^\circ$		
$\lambda = 2,104$	2,099	1,975	1,842	1,888	1,570	1,255	1,008		
$t = 18,0^\circ$	$18,2^\circ$	$20,1^\circ$	$30,3^\circ$	$39,9^\circ$	$50,0^\circ$	$80,2^\circ$	$80,3^\circ$	$90,0^\circ$	
$\lambda = 1,000$	1,005	1,051	1,266	1,467	1,666	2,039	2,040	2,089	
$t = 89,9^\circ$	$79,8^\circ$	$79,7^\circ$	$50,2^\circ$	$50,0^\circ$	$45,0^\circ$	$39,7^\circ$	$18,0^\circ$	$17,8^\circ$	
$\lambda = 2,087$	2,035	2,034	1,668	1,667	1,561	1,468	1,000	0,997	
$t = 18,1^\circ$	$80,2^\circ$	$90,0^\circ$	$90,2^\circ$	$94,1^\circ$	$94,2^\circ$	$94,3^\circ$	$94,8^\circ$	$99,7^\circ$	$100,0^\circ$
$\lambda = 1,003$	2,049	2,088	2,091	2,103	2,103	2,103	2,101	2,097	2,096
$t = 110,1^\circ$	$110,2^\circ$	$119,7^\circ$	$119,9^\circ$						
$\lambda = 2,051$	2,050	1,991	1,990						
$t = 119,6^\circ$	$109,9^\circ$	$109,7^\circ$	$100,2^\circ$	$99,8^\circ$	$95,1^\circ$	$94,2^\circ$	$90,2^\circ$	$20,1^\circ$	$18,0^\circ$
$\lambda = 1,987$	2,061	2,067	2,098	2,100	2,105	2,106	2,091	1,054	1,000

II. Beobachtungsreihe ($p = 0,5$).

$t = 9,9^\circ$	$10,1^\circ$	$17,9^\circ$	$18,0^\circ$	$18,2^\circ$	$20,1^\circ$	$20,2^\circ$	$30,0^\circ$	$30,1^\circ$	$40,2^\circ$
$\lambda = 0,832$	0,837	0,696	1,000	1,001	1,047	1,049	1,259	1,260	1,469
$t = 50,0^\circ$	$50,1^\circ$	$60,2^\circ$	$69,9^\circ$	$70,0^\circ$	$80,0^\circ$	$80,2^\circ$	$90,1^\circ$		
$\lambda = 1,667$	1,668	1,829	1,956	1,957	2,033	2,035	2,059		
$t = 90,0^\circ$	$89,8^\circ$	$79,8^\circ$	$70,1^\circ$	$50,2^\circ$	$50,1^\circ$	$39,8^\circ$	$18,1^\circ$	$18,0^\circ$	
$\lambda = 2,060$	2,059	2,024	1,953	1,659	1,658	1,460	1,000	1,000	
$t = 18,0^\circ$	$20,0^\circ$	$50,1^\circ$	$59,8^\circ$	$59,9^\circ$	$94,8^\circ$	$95,0^\circ$	$100,1^\circ$	$100,2^\circ$	$109,7^\circ$
$\lambda = 1,000$	1,044	1,644	1,825	1,827	2,062	2,063	2,058	2,058	2,023
$t = 100,2^\circ$	$100,0^\circ$	$96,3^\circ$	$95,1^\circ$	$94,9^\circ$	$90,4^\circ$	$18,3^\circ$	$18,1^\circ$	$18,0^\circ$	
$\lambda = 2,054$	2,057	2,062	2,064	2,064	2,060	1,007	1,008	1,000	

$t = 17,9^\circ$	$18,0^\circ$	$91,5^\circ$	$95,1^\circ$	$95,2^\circ$	$95,3^\circ$	$99,8^\circ$	$100,1^\circ$	$110,2^\circ$
$\lambda = 0,999$	$1,000$	$2,065$	$2,066$	$2,066$	$2,065$	$2,059$	$2,054$	$2,014$
$t = 100,1^\circ$	100°	$99,8^\circ$	$95,0^\circ$	$94,2^\circ$	$40,1^\circ$	$39,8^\circ$	$18,2^\circ$	$17,9^\circ$
$\lambda = 2,058$	$2,053$	$2,055$	$2,065$	$2,061$	$1,462$	$1,462$	$1,008$	$0,998$

III. Beobachtungsreihe ($p = 0,642$).

$t = 18,0^\circ$	$18,1^\circ$	$19,9^\circ$	$20,1^\circ$	$30,1^\circ$	$39,8^\circ$	$50,2^\circ$	$59,9^\circ$	$70,0^\circ$
$\lambda = 1,000$	$1,004$	$1,041$	$1,043$	$1,248$	$1,457$	$1,655$	$1,804$	$1,918$
$t = 60,1^\circ$	$49,8^\circ$	$80,0^\circ$	$18,1^\circ$	$18,0^\circ$	$40,1^\circ$	$80,2^\circ$		
$\lambda = 1,808$	$1,650$	$1,250$	$1,002$	$1,000$	$1,461$	$2,008$		

Bei den folgenden Versuchen wurde mit zwei Gefässen zugleich gearbeitet. Dieselben befanden sich nebeneinander in demselben Bad. Die Werthe der zweiten Zeile beziehen sich auf das seitherbenutzte, die Zahlen der dritten Zeile auf das neue Gefäss.

$t = 17,9^\circ$	$18,0^\circ$	$20,0^\circ$	$20,2^\circ$	$30,2^\circ$	$40,1^\circ$	$50,0^\circ$	$50,2^\circ$	$59,9^\circ$	$60,0^\circ$
$\lambda_1 = 0,999$	$1,000$	$1,039$	$1,043$	$1,260$	$1,454$	$1,638$	$1,642$	$1,789$	$1,791$
$\lambda_2 = 0,997$	$1,000$	$1,045$	$1,046$	$1,262$	$1,458$	$1,645$	$1,647$	$1,802$	$1,804$
$t = 70,1^\circ$	$79,9^\circ$	$80,0^\circ$	$90,1^\circ$	$94,2^\circ$	$96,0^\circ$	$96,5^\circ$	$99,9^\circ$	$107,1^\circ$	$109,8^\circ$
$\lambda_1 = 1,908$	$1,995$	$1,997$	$2,022$	$2,028$	$2,029$	$2,029$	$2,028$	$2,018$	$2,022$
$\lambda_2 = 1,920$	$2,008$	$2,009$	$2,038$	$2,041$	$2,043$	$2,045$	$2,042$	$2,030$	$2,013$
$t = 109,7^\circ$	$100,1^\circ$	$96,3^\circ$	$96,0^\circ$	$90,2^\circ$	$80,2^\circ$	$80,0^\circ$	$18,2^\circ$	$18,0^\circ$	
$\lambda_1 = 2,010$	$2,029$	$2,030$	$2,030$	$2,017$	$1,999$	$1,998$	$1,001$	$1,000$	
$\lambda_2 = 2,018$	$2,037$	$2,046$	$2,047$	$2,030$	$2,007$	$2,007$	$1,005$	$1,000$	
$t = 17,8^\circ$	$18,0^\circ$	$110,3^\circ$							
$\lambda_1 = 0,997$	$1,000$	$2,000$							
$\lambda_2 = 0,995$	$1,000$	$2,002$							

Bei etwa 126° explodirten die beiden Widerstandsgefässe.

§ 3. Resultate.

Da es nicht sowohl der Zweck der Arbeit war das absolute, als vielmehr das relative Leitungsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, so ist die Capacität nur von einem einzigen Gefässe bestimmt worden und auch diese nur soweit, dass der wahrscheinliche Fehler immerhin noch 0,5 Proc. beträgt. Es ergab sich für die Capacität $\gamma = 0,002631$. Die in der folgenden Tabelle für das absolute Leitungsvermögen bei 18° (λ_1) angegebenen Werthe sind mit 10^{-8} zu multipliciren.

Tabelle I.

$t =$	18°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$p = 0,321$ } $l_{18} = 19,6$ }	1,000	1,050	1,256	1,469	1,666	1,841	1,982	2,047
$p = 0,5$ } $l_{18} = 26,3$ }	1,000	1,045	1,258	1,467	1,663	1,827	1,954	2,030
$p = 0,642$ } $l_{18} = 32,4$ }	1,000	1,042	1,252	1,456	1,645	1,804	1,916	2,008

$t =$	90°	94°	95°	96°	100°	110°	120°	
$p = 0,321$ } $l_{18} = 19,6$ }	2,094	2,105	2,104	2,108	2,097	2,057	1,989	
$p = 0,5$ } $l_{18} = 26,3$ }	2,059	2,064	2,064	2,063	2,057	2,019		
$p = 0,642$ } $l_{18} = 32,4$ }	2,028	2,038	2,038	2,039	2,034	2,010		

Das Leitungsvermögen der drei untersuchten Lösungen zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein ausgeprägtes Maximum und zwar für die verdünnteste Lösung bei 94°, für die 0,5 procentige Lösung bei 95° und für die 0,64 procentige bei 96°. Genauer als auf einen Grad konnten die Temperaturwerthe für das Maximum nicht festgestellt werden, da die Leitfähigkeit sich in der Nähe dieser Temperaturen nur etwa 0,1 Proc. pro Grad ändert.

Dass das Auftreten des Maximums nicht etwa durch äussere Zufälligkeiten bedingt ist, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen. Dass die Leitfähigkeit von einer bestimmten Temperatur an wieder abnimmt, könnte man entweder der Ungenauigkeit der Beobachtungen, oder der Löslichkeit des Glases, oder dem Ausfallen des Kupfercarbonats zuschreiben. Nun nimmt aber bei der Lösung $p = 0,321$ die Leitfähigkeit zwischen 94° und 120° um mehr als 5 Proc. ab, während die Unterschiede, welche die einzelnen Beobachtungsreihen untereinander zeigen, nicht mehr wie 1 Proc. betragen. Wenn man die einzelnen Beobachtungsreihen (p. 216) in sich vergleicht, so sieht man, dass das Maximum immer bei genau derselben Temperatur eintritt, wenn auch die einzelnen Werthe sich in ihrem absoluten Werthe unterscheiden. Dass auch die Löslichkeit des Glases das Auftreten des Maximums

nicht bedingen kann, beweist der Umstand, dass infolge der Löslichkeit des Glases der Widerstand geringer wurde und mithin die Leitfähigkeit dadurch grösser, nicht aber geringer wird. Desgleichen ist auch der Ausfall des Carbonats hier ohne Bedeutung; denn einmal war trotzdem der Widerstand nach dem Erhitzen geringer als vorher, ein Zeichen, dass der Einfluss der Löslichkeit des Glases überwog; andererseits aber löste sich das Carbonat auch nicht wieder, mithin konnte bei den Beobachtungen nach abnehmender Temperatur das relative Leistungsvermögen nicht beeinflusst werden. Das Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit muss demnach den Kupfersulfatlösungen eigenthümlich sein.

§ 4. Die Methode von J. Trötsch.

In einer Abhandlung von J. Trötsch¹⁾, Ueber den Einfluss des Krystallwassers auf die Leitfähigkeit von Salzlösungen, finden wir die Leitfähigkeit einer Reihe von Salzlösungen bei Temperaturen zwischen 10 und 80 Grad untersucht. Trötsch benutzte als Widerstandsgefäss ein Kohlrausch'sches Gefäss und bedeckte die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Schicht Paraffin. Hierdurch wird zwar die Verdampfung des Lösungsmittels verhindert, aber man kann die Temperatur auch nur bis höchstens 90 Grad steigern. Bedenkt man noch, dass bei dem Kohlrausch'schen Gefässe kleine Verschiebungen der Electroden eintreten können, dass dagegen bei dem hier benutzten Gefässe die Electroden vollständig fest sind, und dass ausserdem durch das Einschmelzen jeder störende Einfluss von Aussen abgehalten wird, was bei Untersuchungen, die acht oder mehr Tage andauern, nicht zu unterschätzen ist, so sieht man, dass die hier angewandte Form des Kohlrausch'schen Gefässes bei der Bestimmung der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen der seither gebräuchlichen vorzuziehen sein dürfte.

Um zu sehen, wie die Werthe für die Leitfähigkeit, welche nach der Methode von Trötsch bestimmt werden,

1) J. Trötsch, Wied. Ann. 41. p. 256. 1890.

mit den oben angeführten übereinstimmen, wurde die Leitfähigkeit der Kupfersulfatlösungen von dem Concentrationsgrade $p = 0,642$ nach Beendigung der übrigen Untersuchungen in einem Kohlrausch'schen Gefässe bestimmt. Die bei dieser Bestimmung gefundenen Werthe sind in Zeile 2 der folgenden Zusammenstellung angeführt. Zur Vergleichung sind in Zeile 3 unter λ_1 die für die gleiche Temperatur umgerechneten Werthe der früheren Resultate für die gleiche Concentration angegeben.

$t = 18,0^\circ$	18,1°	49,8°	50,0°	50,1°	70,1°
$\lambda = 1,000$	1,001	1,643	1,646	1,648	1,915
$\lambda_1 = 1,000$	1,002	1,641	1,645	1,646	1,917
$t = 70,2^\circ$	80,1°	80,0°	69,9°	49,9°	18,0°
$\lambda = 1,920$	2,014	2,010	1,924	1,648	1,000
$\lambda_1 = 1,919$	2,001	2,008	1,915	1,644	1,000

Eine Vergleichung von λ und λ_1 zeigt, dass die Werthe von λ von den Mittelwerthen der oben angeführten Beobachtungsdaten nicht mehr abweichen, wie die einzelnen Versuchsreihen untereinander. Hierdurch ist gezeigt, dass der Druck im Innern des Gefässes die Leitfähigkeit auch bei hohen Temperaturen nicht merklich ändert.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur haben bekanntlich Herwig¹⁾, Fousserieau²⁾ und andere bei Aenderungen des Druckes bis zu 40 Atmosphären Resultate gefunden, welche nicht mehr wie 1 Proc. voneinander abweichen. Abgesehen von diesen Erfahrungen kann derjenige Druck, welcher durch die Dampfspannung entsteht, bei keiner Methode vermieden werden. Derjenige dagegen, welchen die Spannung der Luft hervorruft, ist nur ein sehr geringer Bruchtheil des ersteren.

§ 5. Theoretische Beziehungen.

Arrhenius gibt in seiner oben erwähnten Abhandlung eine Formel, welche es für wenig dissociirte Electrolyte ermöglicht, die Leitfähigkeit und die Temperatur, bei welcher

1) Herwig, Pogg. Ann. 160. p. 110. 1877.

2) G. Fousserieau, Beiblätter 11. p. 723. 1887.

das Maximum eintritt, zu berechnen, wenn die Leitfähigkeit bei mehreren Temperaturen bestimmt ist. Dieselbe lautet:

$$(1) \quad \lambda = A_0 \cdot e^{-b(t-t_0)} \cdot (1 + \alpha(t-t_0)).$$

Hierin ist λ die Leitfähigkeit bei der Temperatur t , t_0 die Temperatur, von welcher man ausgeht, α ist der Temperaturcoefficient für unendliche Verdünnung bei der Temperatur t_0 . A_0 ist, wie man sieht, wenn man $t = t_0$ setzt, das Leitungsvermögen λ_0 bei t_0 ; b ist eine Grösse, welche von der Dissociationswärme abhängt, und die bestimmt wird, wenn man für zwei Temperaturen (t und t_0) die Leitfähigkeit kennt.

Um die Temperatur zu finden, bei welcher das Maximum der Leitfähigkeit eintritt, bilden wir aus Gleichung (1):

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\lambda_0 [\alpha - b(1 + \alpha(t-t_0))]}{1 + \alpha(t-t_0)} \cdot e^{-bt}.$$

Das Maximum ist erreicht, wenn $d\lambda/dt = 0$, und mithin auch:

$$\alpha - b(1 + \alpha(t-t_0)) = 0$$

ist. Nennen wir die Temperatur, bei welcher dies der Fall ist, T , so erhalten wir:

$$(2) \quad T - t_0 = \frac{\alpha - b}{\alpha \cdot b}.$$

Es soll nun zunächst untersucht werden, wie weit diese theoretisch abgeleiteten Formeln mit den oben gefundenen Resultaten übereinstimmen.

Da α_{35} von Arrhenius bestimmt ist, so setzen wir $t_0 = 35^\circ$.

Es ist dann zunächst b_{35} zu bestimmen. Nun ist:

$$\lambda_2 = \lambda_{35}(1 + \alpha(t_2 - 35^\circ)) \cdot e^{-(t_2 - 35^\circ)b_{35}};$$

$$\lambda_1 = \lambda_{35}(1 + \alpha(t_1 - 35^\circ)) \cdot e^{-(t_1 - 35^\circ)b_{35}};$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1 + \alpha(t_2 - 35^\circ)}{1 + \alpha(t_1 - 35^\circ)} \cdot e^{-(t_2 - t_1)b_{35}};$$

$$b_{35} = \frac{\log \lambda_1 - \log \lambda_2 + \log[1 + \alpha(t_2 - 35^\circ)] - \log[1 + \alpha(t_1 - 35^\circ)]}{(t_2 - t_1) \log e}.$$

Es sei $\lambda_1 = 50^\circ$, $\lambda_2 = 80^\circ$, dann ist für die Concentration $p = 0,642$, $\lambda_{80} = 1,645$, $\lambda_{30} = 2,003$. Folglich ist

$$b_{38} = \frac{0,21617 - 0,30168 + 0,35275 - 0,14114}{30 \cdot \log e} = \frac{0,12592}{18,029} = 0,00966.$$

Aus der Gleichung (2) erhalten wir dann T . Es ist
 $T = 99^\circ$.

Dieses Resultat weicht von dem experimentell gefundenen Werthe von $T (= 96^\circ)$ um 3 Proc. ab. Dass die beiden Werthe aber auch nicht gut übereinstimmen können, lässt sich durch folgende Betrachtung erkennen.

Die Formel (1) gilt nur für solche Lösungen, bei denen der Dissociationsgrad sehr gering ist, sodass ohne bedeutenden Fehler $1 - \Delta$ gleich 1 gesetzt werden kann, wenn Δ den Dissociationsgrad bedeutet. Diese Bedingung ist aber bei den untersuchten Lösungen nicht erfüllt. Denn da die Dissociation mit wachsender Verdünnung zunimmt, so muss sie in Lösungen von geringem Procentgehalte schon bedeutend sein. Da aber die Dissociation mit zunehmender Concentration abnimmt, so müssen die berechneten Werthe um so genauer sein, je grösser die Concentration ist. Dass die theoretisch gefundenen Werthe genauer sind, wenn p grösser ist, beweist auch die folgende Tabelle. Es ist in derselben b_{38} , berechnet für zwei verschiedene Werthpaare von λ_1 , und T angegeben. T_0 ist der T entsprechende experimentell gefundene Werth.

Tabelle II.

t_1	t_2	b_{38}	T	T_0
40°	70°	0,00904	107°	94°
40	80	0,00936	103	
40	70	0,00948	101	95
40	80	0,00958	100	
40	70	0,00965	100	96
40	80	0,00966	99	

Nach der Theorie von Arrhenius wird die Abhängigkeit des Dissociationsgrades einer wenig dissociirten Lösung von der Temperatur dargestellt durch die Formel:

$$\Delta = e^{-bt}.$$

Mithin nimmt für positive b Δ mit wachsender Temperatur ab. Die Formel (1) muss also in unserem Falle um so genauere Resultate liefern, je höher t_0 liegt und je höher das

benutzte Werthpaar von λ angenommen wird. Man sieht aus obiger Tabelle, dass die für $t_2 = 80^\circ$ berechneten Werthe von T wirklich besser mit denen von T_0 übereinstimmen, wie die für $t_2 = 70^\circ$ berechneten. Da α nur für 35° bestimmt ist, so konnte auch b nur für diese Temperatur berechnet werden, denn die durch Umrechnen von α für eine andere Temperatur entstehenden Fehler sind selbst sehr bedeutend. Um daher die Formel von Arrhenius genauer prüfen zu können, ist es nöthig, dass α für mehrere Temperaturen mit genügender Genauigkeit bestimmt wird.

In der obenerwähnten Abhandlung von J. Trötsch ist auch die Leitfähigkeit zweier Kupfersulfatlösungen zwischen 10 und 80° angegeben. Die Werthe für λ sind:

$t =$	18°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$p = 5,16$	1,000	1,048	1,256	1,468	1,647	1,810	1,988	2,029
$p = 14,78$	1,000	1,048	1,271	1,508	1,798	1,930	2,108	2,266

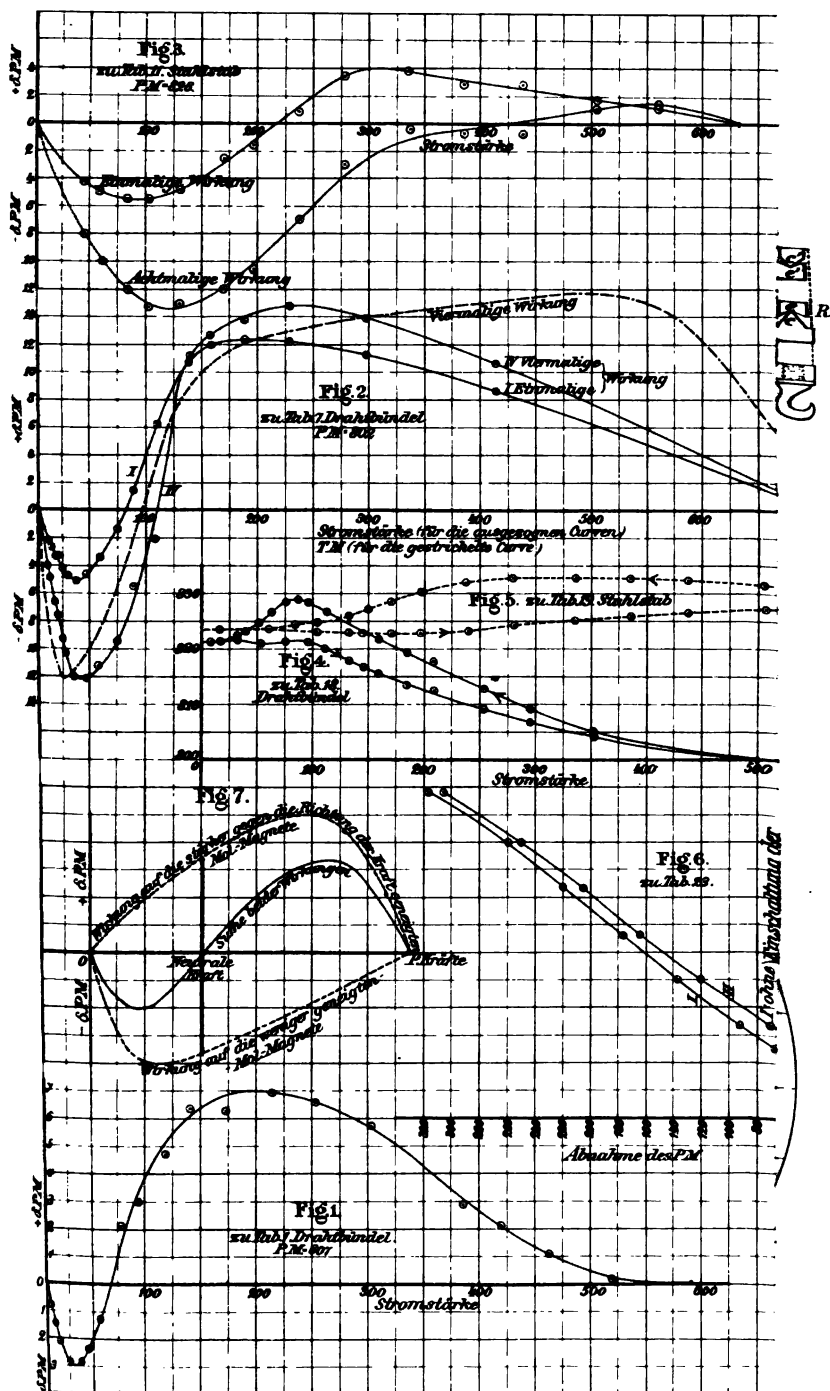
Wenn man diese Werthe von λ mit den oben in Tabelle I angegebenen vergleicht, so sieht man, dass die relative Leitfähigkeit bei derselben Temperatur von unendlicher Verdünnung an zunächst ab- und dann wieder zunimmt, eine Thatsache, welche auch F. Kohlrausch festgestellt hat. Arrhenius zeigt in seiner oben erwähnten Abhandlung, dass es doch nicht richtig ist, wenn Kohlrausch dieses Resultat als für alle Electrolyte gültig hinstellt, sondern dass eine Reihe von Lösungen sich anders verhalten.

Durch Explosion der verwandten Apparate, welche zu schwache Wandungen besaßen, bin ich augenblicklich verhindert, eine grössere Reihe von Concentrationsgraden zu untersuchen. Auch wird es mir für längere Zeit nicht möglich sein, die Untersuchungen fortzusetzen. Wenn nun auch die Beobachtungsreihen nicht so vollständig sind, wie es wünschenswerth erscheinen mag, so dürften sie doch im Verein mit den Untersuchungen von Trötsch ein Bild von der Leitfähigkeit der Kupfersulfatlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur geben. Der Zweck dieser Zeilen aber ist hauptsächlich, zu zeigen, dass einerseits das Maximum sehr verdünnter Lösungen bei verhältnissmässig niedri-

ger Temperatur liegen kann, andererseits es aber möglich ist, mittelst des benutzten Gefäßes oberhalb der Siedetemperatur hinaufzugehen, und mithin die Möglichkeit vorhanden sein dürfte, das Leitungsvermögen einer ganzen Reihe von Electrolyten bis über das Maximum hinaus festzustellen.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Hrn. Prof. Winkelmann meinen Dank auszusprechen für die Ueberlassung der Apparate und die freundliche Unterstützung während des Verlaufs dieser Arbeit.

Jena, im Februar 1891.



Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel (Wied. Ann. 41, Pag. 161 u. 166) fertigt

Louis Müller-Unkel, Glastechniker,
Braunschweig.

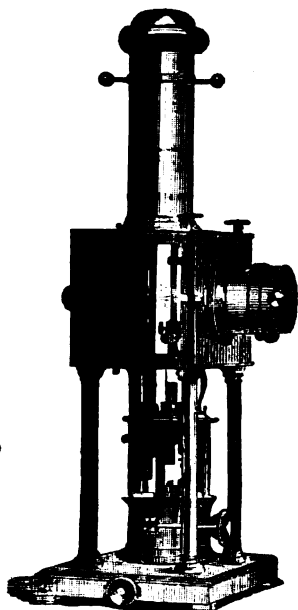
Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen,
mikroskopischer Vergrößerungen photographi-
scher und gemalter Bilder von wissenschaft-
lichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

An Universitäten, höhern Lehranstalten und
für öffentliche Vorträge mit grossem Erfolg
vielfach im Gebrauch. Glasphotogramme.
Preisgarantie auf portofreie Anforderungen
gratis.

Optisches Institut
von A. Krüss in Hamburg.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth**
in Leipzig.

Dziobek, Otto. Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. gr. 8°. [VIII, 305 Seiten.] 1888. *ℳ* 9.—

Zunächst für Mathematiker zur Einführung in die Mechanik des Himmels bestimmt, aber auch für Astronomen und für Physiker sehr beachtenswertes Buch. Jedem Abschnitt sind geschichtliche Uebersichten und Quellen-Nachweise für das eingehendere Studium beigelegt.

Stokes, George Gabriel. Das Licht. Zwölf Vorlesungen, gehalten in Aberdeen 1883—85, nebst zwei Vorlesungen über Absorption u. Fluorescenz des Lichtes. Autorisierte deutsche Uebersetzung von O. Dziobek. gr. 8°. [XII, 308 S. mit Bildnis d. Verf. in Stahlstich.] 1888. br. *ℳ* 5.—, i. f. Halbfranz *ℳ* 7.—

(Aus e. Besprechung in d. „Natur“). Die glänzendste Eigenschaft aber, welche Stokes in seinen Vorlesungen entfaltet, ist die, dass er, obwohl durch und durch Mathematiker, doch hier verschmäh't, seine Zuhörer mit mathematischen Formeln zu überschlütten. Was er zu sagen hat, drückt er in scharfen leicht verständlichen Worten aus und bemeistert so die schwierigsten Probleme mit einer Geschicklichkeit, die wir nur bei grossen Mathematikern wie EULER und BESSEL wiederfinden.

Verlag von **Ferdinand Enke in Stuttgart.**

Soeben erschienen:

Handbuch der analytischen Chemie

von
Professor Dr. A. Classen
in Aachen.

II. Theil. Quantitative Analyse.

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 75 Holzschnitten. 8. geh. M. 9.—

(Preis des I. Theiles: Qualitative Analyse M. 6.—.)

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschien:

Gesammelte Abhandlungen

von

G. Kirchhoff.

Nachtrag

herausgegeben von

Dr. Ludwig Boltzmann,

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

8°. VIII, 137 Seiten mit einer lithogr. Tafel.

Preis M. 3.60.

Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart.

Soeben erschien:

Die

Wettervorhersage.

Eine praktische Anleitung

zur

**Wettervorhersage auf Grundlage der Zeitungswetterkarten
und Zeitungswetterberichte.**

Für alle Berufsarten.

Im Auftrage der Direktion der deutschen Seewarte

bearbeitet von

Professor Dr. W. J. van Bebber,

Abtheilungsvorstand der deutschen Seewarte.

= Mit zahlreichen Beispielen und 103 Abbildungen. =

8. geh. M. 4.—

Mit einer Beilage betr. Landolt u. Börnstein's Tabellen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891.

N^o 6.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLIII. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDSIEBZIGSTEN BANDES
ZWEITES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Geschlossen am 15. Mai 1891.

I n h a l t.

	Seite
I. J. Elster und H. Geitel. Ueber die Abhängigkeit der durch das Licht bewirkten Electricitätszerstreuung von der Natur der belichteten Oberfläche	225
II. F. Streintz. Beiträge zur Theorie des Secundärelementes	241
III. C. Fromme. Magnetische Experimentaluntersuchungen	256
IV. H. Jahn. Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen	280
V. H. Jahn. Zur Thermochemie der Rechts- und Linkswinsäure	306
VI. A. Heydweiller. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase. 3. Funkenentladungen von Condensatoren in normaler Luft	310
VII. E. Cohn und F. Heerwagen. Ueber die Periode sehr schneller electrischer Schwingungen	343
VIII. F. Koláček. Zur Theorie der electrischen Schwingungen	371
IX. H. Kayser und C. Runge. Ueber die Spectra der Elemente der zweiten Mendeleeff'schen Gruppe	385
X. W. Voigt. Zur Theorie des Lichtes	410
XI. N. v. Klobukow. Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung von Complementärfarben und Farbgemischen beim Zusammenbringen von gelösten Farbstoffen	438
XII. P. Glan. Ein Spectrosaccharimeter	44

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der *Annalen* ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den **Correcturen** den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die **Sonderabdrücke** betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIII.

*I. Ueber die Abhängigkeit der durch das Licht bewirkten Electricitätszerstreuung von der Natur der belichteten Oberfläche;
von J. Elster und H. Geitel.*

Die eigenthümliche Wirkung des Lichtes, das Entweichen der Electricität von der Oberfläche negativ electrisirter Leiter zu befördern, ist an den Strahlen der grössten Brechbarkeit zuerst bemerkt worden und wurde deshalb als eine besondere Eigenschaft des ultravioletten Lichtes angesehen. Indessen hätten schon die ersten Versuche erkennen lassen, dass bei Verwendung einer und derselben Lichtquelle die Zerstreuung von der Beschaffenheit der bestrahlten Oberfläche abhängt¹⁾, ferner zeigte sich, dass auch die Natur des umgebenden Gases²⁾ von Einfluss auf den Verlauf von electrischen Funkenentladungen war, die von einer belichteten Kathode aus erfolgten. Man konnte also erwarten, dass, wenn man nur die belichtete Oberfläche angemessen wählen und in ein Gas von passender Beschaffenheit einführen würde, auch für das Zustandekommen der lichtelectrischen Zerstreuung die Intensität und Wellenlänge des zur Bestrahlung verwandten Lichtes in weiteren Grenzen veränderlich sein durften. Versuche mit Sonnen- und Tageslicht, über die wir in einigen früheren Abhandlungen³⁾ berichteten, hatten diese Vermuthung bestätigt. Im Gegensatz zu dem an kurzwelligen Strahlen reichen und auf die verschieden-

1) Hallwachs, Wied. Ann. 33. p. 308. 1888.

2) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 258 ff. 1888.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 40 u. 497. 1889.

artigsten Körper wirkenden electrischen Bogen- und Funkenlichte vermag das durch die atmosphärische Absorption seines Gehaltes an Ultraviolett zum grössten Theil beraubte Sonnenlicht in Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit nur bei einigen ganz bestimmten Substanzen die Entladung herbeizuführen.

Diese waren von den metallischen Körpern: Kalium- und Natrium-Amalgam, Magnesium, Aluminium, Zink-Amalgam, Zink, Zinn-Amalgam. Die Wirkung liess eine Abstufung erkennen, welche durch die eingehaltene Reihenfolge wiedergegeben ist. Oberflächen von: Platin, Kupfer, Messing, Eisen, Kohle, gaben unter gleichen Verhältnissen keine Wirkung. Schon A. Righi¹⁾ hatte bemerkt, dass die photo-electrische Zerstreuung in ultraviolettem Lichte schneller bei Zink und Aluminium als bei Kupfer und Gold erfolgt. Die Amalgame der Alkalimetalle, die nicht luftbeständig sind, schlossen wir bei späteren Versuchen in evacuirte Glasrecipienten ein. Allerdings verliert man so einen Theil des wirksamen Lichtes durch Absorption im Glase, andererseits erhöht sich die Lichtempfindlichkeit der Metalloberfläche mit abnehmender Gasdichte, wie von A. Righi²⁾ gefunden ist, um ein Bedeutendes.

Man erkennt sofort, dass die oben genannten wirksamen Metalle zu den am leichtesten oxydirbaren, oder den als Glieder einer Hydrokette hervorragend electropositiven gehören, und dass der Grad ihres electropositiven Verhaltens zugleich die Reihenfolge ihrer Lichtempfindlichkeit bedingt. Es schien uns wünschenswerth einerseits nach etwaigen ferneren Belegen für dies Zusammentreffen zu suchen, andererseits auch das Verhalten der electropositivsten Metalle in nichtamalgamirtem Zustande zu prüfen.

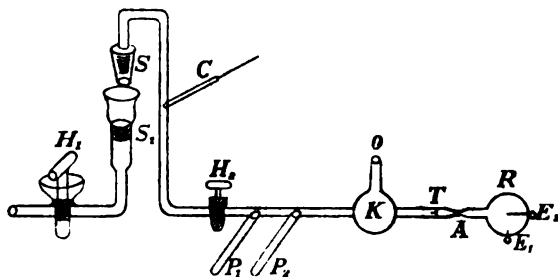
Ueber Methode und Resultate der nach diesen beiden Gesichtspunkten geführten Untersuchung erlauben wir uns im Folgenden zu berichten. Dieselbe wurde ausgedehnt auf die Metalle: Kalium, Natrium, sowie die aus diesen Bestandtheilen herstellbare, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige

1) A. Righi, Beibl. 13. p. 41. 1889.

2) A. Righi, Mem. della R. Accad. di Bologna. (4) 10. p. 106. 1890 u. Estr. d. Atti del R. Istituto veneto di Scienze. 7. (6) p. 35. 1889.

Legirung, ferner auf die Amalgame von Rubidium, Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Thallium, Zink.

Die für die Amalgame verwandten Recipienten waren von der Form der kürzlich beschriebenen¹⁾ und ihre Füllung geschah nach der früher angegebenen Weise.²⁾ Nur die Herstellung reiner Oberflächen der Alkalimetalle erforderte ein besonderes Verfahren, dessen Beschreibung zunächst folgen möge.



An das vermittelt des Hahnes H_1 von der Quecksilberluftpumpe absperrbare Schliffstück mit Quecksilberdichtung S_1 kann die aus Glas zusammengeblasene Vorrichtung SR angesetzt werden. R ist der zur schliesslichen Aufnahme des Metalls bestimmte Recipient, E_1 die eingeschmolzene Platinelektrode für die Zuleitung, E_2 die für die Erdleitung. Bei A wurde durch Herstellung einer starkwandigen Verengung des Rohransatzes die Abschmelzstelle vorbereitet. T ist ein mit der Spitze von R abgewandtes Trichterchen, K eine Kugel, in welche das zu den Versuchen bestimmte Metall durch den Rohransatz O eingeführt wird. P_1 und P_2 sind zwei Röhren, in deren offenes Ende Palladiumdraht eingeführt wird, der als Kathode bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure gedient und sich mit Wasserstoff beladen hat. Nach Einführung der Drähte werden die Röhren zugeschmolzen. H_2 stellt einen gut schliessenden Hahn mit Fettdichtung, C ein Rohr zum Lufteinlassen dar. Alle Glas- theile müssen vor dem Zusammensetzen mit verdünnter reiner Salzsäure, destillirtem Wasser und Alkohol gereinigt werden.

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 42. p. 564. 1891.

2) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 161. 1890.

Bevor der Apparat mit der Pumpe verbunden wird, ist *K* mit dem betreffenden Alkalimetall (beispielsweise Kalium) zu füllen.

Zu dem Zwecke schält man auf einer reinen Glasplatte von dem noch von Petroleum benetzten Stücken des Metalls die äussere Rinde mittelst eines Messers möglichst schnell ab und wirft dieselben sofort nach Beendigung dieser Operation in Benzin, welches die anhaftenden Reste von Petroleum auflöst. Man schneidet nun unter Benzin das Kalium in Stücke, welche bequem durch das Rohr *O* einführbar, im übrigen aber möglichst gross sind. Vor dem Einbringen in die Kugel *K* werden sie schnell mit getrocknetem Fliesspapier von den Hauptmengen des anhaftenden Benzins befreit. Schnelles Operiren, zumal bei Kalium, ist wesentlich, der Gefahr der Entflammung wegen; dass keine Spur von Feuchtigkeit mit dem Metall in Berührung kommen darf, braucht wohl kaum bemerkt zu werden. Ist *K* etwa zu $\frac{2}{3}$ mit Metallstücken locker gefüllt, so wird die Oeffnung *O* vor dem Gebläse zugeschmolzen. Das von dem Metall verdampfende Benzin kann mit der in dem Apparate vorhandenen Luft ein explosibles Gasgemenge bilden, man verschliesst daher zweckmässig *S* mit einem Kork, und leitet durch eine Oeffnung bei *C* mittelst eines über die Röhre gezogenen Gummischlauches einen Strom von Leuchtgas in den Apparat, während *O* vor der Gebläselampe geschlossen wird. (Reines Stickstoff- oder Wasserstoffgas wäre vielleicht dem Leuchtgase vorzuziehen, da letzteres infolge seines Kohlenoxydgehaltes auf Kalium reagiren könnte.) Dann wird bei *C* eine Capillare ausgezogen und dieselbe verschlossen, *S* in den Schliff *S*₁ hineingedreht, der Rand mit Quecksilber gefüllt und *H*₁ geöffnet. Nun pumpt man den ganzen Apparat bis auf etwa $\frac{1}{3}$ mm Quecksilberdruck aus. Man bemerkt bald, dass bei diesem Grade der Verdünnung, trotz andauernden Pumpens, der Gasdruck nur wenig abnimmt; die Ursache liegt in der Einwirkung des metallischen Kaliums auf die Haut von Hydroxyd, mit der es sich beim Einbringen in den Apparat bedeckt hatte. Wasserstoff wird entwickelt, während Kaliumoxyd sich bildet. Man wartet einige Stunden, um diese Reaction wenigstens zum Theil vorübergehen zu lassen und erwärmt

dann bei geschlossenem Hahn H_2 die Kugel K über einer kleinen Spiritusflamme. Das Metall schmilzt bekanntlich schon bei sehr gelinder Erwärmung, doch hindert die starre Oxydschicht die Vereinigung der Stücke zu einer geschmolzenen Masse, nur vereinzelt brechen einige glänzende Kügelchen aus der grauweissen Hülle hervor. Man lässt erkalten und schafft die bei der Erhitzung in reichlicher Menge frei gewordenen Gase nach dem Oeffnen des Hahnes H_2 durch Auspumpen fort. Zweckmässig bleibt der Apparat mehrere Stunden sich selbst überlassen, damit durch die blanken Kaliumflächen die letzten Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf beseitigt, bezw. in Wasserstoff übergeführt werden.

Es handelt sich nun darum, das Metall in einer einzigen zusammenhängenden Masse zu vereinigen. Zu dem Zwecke schliesst man H_1 und H_2 , öffnet die Capillare bei C , sodass Luft in den Raum zwischen den beiden Hähnen eintritt, entfernt durch Absaugen das Quecksilber bei S' und hebt S aus dem Schliffstücke heraus. Man hat so den Apparat in evacuirtem Zustande von der Pumpe gelöst. Jetzt wird wiederum K gelinde über der Alkoholflamme erwärmt, und durch starkes Schütteln das geschmolzene Metall zum Durchbrechen der Oxydschicht gebracht, aus der es bei jedem Stücke, wie aus einer Hülse völlig blank hervortritt. Es gelingt so leicht, dasselbe zu einer zusammengeflossenen Masse zu vereinigen. Ist dies geschehen, so wärmt man mit einer zweiten Flamme den Theil TAR des Apparates vor und lässt das flüssige Metall bei stark geneigter Stellung des Rohres TA gegen den Trichter T hinlaufen. Bei seinem geringen Gewicht geht es indessen nicht freiwillig durch die feine, als Filter dienende Oeffnung, sondern muss unter Anwendung von Druck hindurchgepresst werden. Man erwärmt deshalb, bei unveränderter Stellung des Apparates eine der Röhren P_1 oder P_2 ; der Palladiumdraht verliert dabei den occludirten Wasserstoff, durch dessen Druck das Metall glatt und mit reiner Oberfläche in den Recipienten R getrieben wird. Das Oxyd bleibt als eine blätterige Masse in K zurück. Sollte zugleich ein Theil des Metalls zurückgehalten sein, so hat man den zweiten Palladiumdraht

zur Reserve. Gewöhnlich ist das Metall in *R* theilweise erstarrt, durch schwaches Erwärmen schmilzt man es wieder und vereinigt es zu einem geschmolzenen Regulus, der den unteren Theil des Recipienten über der Electrode E_1 bedeckt. In dieser Lage lässt man es durch Erkalten starr werden. Dann bringt man durch Einsetzen des Schliffstückes *S* in S_1 den Apparat wieder an die Pumpe, verschliesst die Capillare *C* durch Zuschmelzen, füllt den Schliff S_1 mit Quecksilber und öffnet den Hahn H_1 , während H_2 geschlossen bleibt. Nun wird der Raum $H_1 H_2$ nach Möglichkeit bis zu der äussersten Verdünnung evacuirt, und dann erst H_2 geöffnet. Der gesammte, vom Palladium abgegebene Wasserstoff strömt in die Pumpe und muss durch fortgesetztes Evacuiren fortgeschafft werden. Ist ein Druck von einigen Hundertel Millimeter Quecksilber erreicht, so schmilzt man den Recipienten bei *A* ab; er ist nun zum Gebrauche fertig.

Es mag noch bemerkt werden, dass starke Erhitzung der Alkalimetalle im Vacuum zu vermeiden ist; es erfolgt sonst Verdampfung und Sublimation in Form von lebhaft farbigen dünnen Schichten, schliesslich chemischer Angriff auf das Glas.

Bei jeder Erwärmung schliesse man den zur Pumpe führenden Hahn, um im Falle des Zerspringens des Recipienten die Pumpe zu schützen.

Wie Kalium lässt sich auch metallisches Natrium behandeln. Leichter noch als bei den reinen Metallen erhält man blanke Oberflächen der aus ihnen gebildeten Legirung. Man trägt zu ihrer Darstellung in die Kugel *K* gereinigte Stücken von Kalium und Natrium im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte ein. Durch Erwärmen und Schütteln, wie im Vorigen beschrieben wurde, vereinigen sich die geschmolzenen Metalle zu einer Legirung, die auch nach dem Erkalten flüssig bleibt und, wie angegeben, leicht durch die Filtrirvorrichtung in den Recipienten hinüber gepresst wird; ist diese nicht zu eng, so lässt sich das Metall auch durch einfaches Neigen des Apparates nach *R* überführen. Dasselbe ist mit dem Auge nur durch die stärkere Wölbung seiner Oberfläche vom Quecksilber zu unterscheiden.

Der Versuch nach derselben Methode auch reine Oberflächen von Lithiummetall (electrolytisch aus geschmolzenem

Chlorlithium reducirt) herzustellen, scheiterte an der höheren Schmelztemperatur dieses Körpers. Das Glas des Recipienten erweicht sich, gibt dem äusseren Luftdrucke nach und zerspringt beim Erkalten.

Solche Metalle, die sich in evacuirten Glasrecipienten nicht wohl schmelzen lassen oder uns in freiem Zustande nicht zugänglich waren, konnten wir nur in ihren Amalgamen untersuchen.

Rubidiumamalgam erhielten wir nach der Bunsen'schen Vorschrift durch Electrolyse einer concentrirten wässrigen Auflösung von Chlor-Rubidium bei Anwendung von Quecksilber als negativer, eines Platinblechs als positiver Electrode. Als Stromquelle diente eine Kette von 12 Zinkkohlenelementen. Die Bildung des Amalgams erfolgt sehr leicht; es erstarrt nach Unterbrechung des Stromes zu einer festen Masse, durch Abtrocknen, Schmelzen und Filtriren durch Fliesspapier trennten wir es nach Möglichkeit von dem anhaftenden Salze und behandelten es dann, wie es früher für Natriumamalgam auseinandergesetzt wurde. Das Chlorrybidium stellten wir aus natriumhaltigem — von Kahlbaum bezogenen — Salze durch Fällen mit Weinsäure, Glühen des Niederschlags und Neutralisation des ausgelaugten Rubidiumcarbonats mit Salzsäure dar. Ein Stückchen des erhaltenen Amalgams, mit einem Tropfen dieser Säure übergossen, gab eine Salzmasse, die, spectroscopisch geprüft, sich als fast reines Rubidiumsalz auswies; neben der (schwachen) Natriumlinie waren nur noch die des Calciums nach Verflüchtigung der Salzprobe eben bemerkbar.

Lithiumamalgam wurde theils auf demselben Wege wie das vorige, theils durch Auflösen von Lithium in erwärmtem Quecksilber dargestellt. Die Reaction erfolgt ähnlich wie bei Kalium und Natrium unter heftigem Spritzen. Auch Magnesium löst sich leicht in heissem Quecksilber auf; Thallium und Zinkamalgam erfordern bekanntlich zu ihrer Herstellung kein besonderes Verfahren.

Wir wenden uns nun zur Beschreibung derjenigen lichtelectrischen Erscheinungen, die an den mit Kalium beschickten Recipienten wahrgenommen werden. Bei den zunächst zu besprechenden Versuchen war die Electrode E_1

mit dem negativen, die Electrode E_2 mit der Erde und dem positiven Pole der Zamboni'schen Säule verbunden. Die Herabminderung der Spannung am negativen Pol wurde durch ein Exner'sches Electroskop gemessen.

Den früher beschriebenen Amalgamen gegenüber zeigen die Kaliumflächen eine wesentlich gesteigerte lichtelectricische Empfindlichkeit, so zwar, dass man bei Versuchen in erleuchteten Räumen gezwungen wird, den Apparat in einen lichtdichten Kasten einzuschliessen, in welchem ähnlich wie bei einer photographischen Camera nur durch eine der Kaliumfläche gegenüber gelegene, kreisförmige verschliessbare Oeffnung dem Lichte Zutritt gegeben werden kann. Die Zuleitungen zu den Electroden E_1 und E_2 werden vermittelt durch Drähte, welche eingefügt in durchbohrte, gefirnisste Ebonitpfropfen die Seitenwandungen des Kastens durchsetzen. So lange die Oeffnung geschlossen ist, zeigt das Electroskop eine bestimmte Divergenz der Aluminiumblättchen, entsprechend der an dem negativen Pole der offenen Säule herrschenden Spannung. Lässt man jetzt Licht in den Apparat durch Oeffnen des Verschlusses eintreten, so wird diese Divergenz mehr oder weniger je nach Intensität und Art des verwandten Lichtes herabgemindert.

Bei einigermaassen intensivem Lichte verschwindet die Spannung an dem negativen Pole der Säule ganz; dazu reicht hin: Tageslicht, Licht einer electricischen Glühlampe, Petroleum- oder Gaslicht, wenn die Lichtquelle sich in nicht allzugrosser Entfernung vom Apparate befindet. Bei der unten angeführten Beobachtungsreihe verwandten wir eine mit Reflector und Glaszylinder versehene Petroleumlampe (Corridorlampe), die in verschiedenen Entfernungen von dem Apparate Aufstellung fand. (Reihe I. S. nächste Seite.)

Als wir die Petroleumlampe durch einen in 6 m Abstand entzündeten Magnesiumstreifen ersetzten, erhielten wir nunmehr an dem negativen Pol der Säule nur noch eine Spannung von 90 Volt, sodass also hier, entsprechend der grösseren Intensität des Magnesiumlichtes, eine Abnahme der Spannung von 122 Volt eintrat. (Für Petroleumlicht hatte sich bei gleicher Entfernung nur eine Abnahme von 17 Volt, vgl. Reihe I, ergeben.)

Reihe I.

Die lichtelectrische Entladung hervorgerufen durch Petroleumlicht.

Spannung des negativen Pols der Säule bei geschlossenem Kasten:

27,1 Scalenth. = 212 Volt

Entfernung d. Lichtquelle	Rest der Ladung Scalenth.	Ladung Volt	Abnahme
0,1 m	3,2	0,0	212 Volt
1,0 "	9,6	104	108 "
2,0 "	14,5	148	69 "
3,0 "	18,2	166	46 "
4,0 "	21,5	184	28 "
5,0 "	22,0	188	24 "
6,0 "	23,5	195	17 "

Entwarf man mittelst einer Glaslinse von 5 cm Durchmesser ein Bild einer in 6 m Abstand befindlichen Kerze auf der lichtempfindlichen Fläche, so sank die Spannung der Säule auf einen nicht mehr messbaren Betrag herab.

Auch das Licht der nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners wirkt deutlich entladend, sowie auch das von der Balmain'schen Leuchtfarbe ausgesandte Phosphoreszenzlicht, wenn man die kurz zuvor mit Magnesiumlicht bestrahlte Substanz dem Apparate sehr nahe (4—5 cm) bringt und die Electricitätszufuhr von Seiten der Säule dadurch herabmindert, dass man in die Zuleitung zur Kaliumfläche einen Leinenfaden von etwa 10 cm Länge einschaltet.

Unter diesen Umständen kann es nicht Wunder nehmen, dass auch das Licht des Mondes den lichtelectrischen Entladungsvorgang einleitet.

Hiernach ist die obige Behauptung begründet, dass reine Oberflächen von Kalium in betreff ihrer lichtelectrischen Empfindlichkeit den früher untersuchten der Amalgame der Alkalimetalle bei weitem überlegen sind, wie diese ihrerseits die Oberflächen von Magnesium, Aluminium, Zink in derselben Beziehung übertrafen.

Es war mehr als wahrscheinlich, dass bei den neuen Apparaten besonders solche Lichtstrahlen sich bemerklich machten, die auch eine physiologische Intensität zeigen, d. h. dass hier eine Beschränkung der lichtelectrischen Wirkung auf das Ultraviolett auch nicht angenähert mehr besteht.¹⁾

1) Auch von E. Wiedemann und H. Ebert ist l. c. ein deutlicher

Wir haben diese Frage, inwiefern die verschiedenen Lichtarten bei dem Entladungsvorgange theilhaftig sind, soweit unsere experimentellen Hilfsmittel reichten, zu entscheiden gesucht.

Zunächst brachten wir vor die Oeffnung des Dunkelkastens verschieden gefärbte Glasplatten, durch welche wir das Tageslicht einfallen liessen. Hier zeigte sich, dass blaues Cobaltglas, die Wirkung nahezu ungeschwächt hindurchliess; ein rothes, durch Kupferoxydul gefärbtes Glas schwächte sie zwar beträchtlich, hob sie aber nicht vollends auf.

Dementsprechend wirkten auch durch Salzperlen gefärbte Flammen um so energischer auf die Kaliumfläche ein, je reicher das von den glühenden Metaldämpfen ausgesandte Licht an blauen Strahlen war. Bei den unten (Reihe II) angegebenen Versuchen befand sich der Bunsenbrenner in einer Entfernung von 35 cm von der lichtempfindlichen Fläche, und es wurde dafür gesorgt, dass der die Salzperle tragende Draht nur in den äussersten unteren Saum der Flamme eintauchte, um ein Erglühen desselben zu vermeiden. Das von einem glühenden Platindraht ausgesandte Licht wirkt nämlich an sich nicht unerheblich entladend.

Reihe II.

Versuche mit verschiedenen Lichtquellen.

Spannung des negativen Pols der Säule bei geschlossenem Kasten:
27,1 Scalenth. = 212 Volt.

Art der Lichtquelle	Rest der Ladung Scalenth.	Ladung Volt	Abnahme in Volt
1) Nicht leuchtende Bunsenflamme	22,0	188	24
2) Letztere gefärbt durch: Thallium	17,2	160	52
3) " " " Lithium	20,8	181	31
4) " " " Kalium	7,0	80	132
5) " " " Natrium	12,3	127	85
6) Leuchtende Bunsenflamme	6,9	79	133
7) Petroleumlampe	3,2	0	212
8) Petroleumlampe und rothes Glas	21,2	188	29

Ordnet man die vorstehend verzeichneten Lichtquellen nach dem Grade ihrer Wirksamkeit, so ergibt sich diese aufsteigende Folge:

Einfluss von weniger brechbaren Strahlen auf electrische Funkenentladungen im Kohlensäuregase wahrgenommen.

- 1) nichtleuchtende Bunsenflamme,
- 2) Lampenlicht durch rothes Glas,
- 3) Lithiumflamme,
- 4) Thalliumflamme,
- 5) Natriumflamme,
- 6) Kaliumflamme,
- 7) leuchtende Bunsenflamme,
- 8) Petroleumlicht.

Es sei noch bemerkt, dass die Einführung von Chlorrubidium in die Flamme des Bunsenbrenners nahezu die gleiche Abnahme hervorbrachte, wie die Einführung von Chlorkalium, dass dagegen die durch Chlorkupfer blaugrün gefärbte Flamme weit schwächer wirkte.

Die auf die angegebene Weise hergestellten farbigen Lichtarten können natürlich keineswegs alle als angenähert monochromatisch gelten. Reine Bedingungen sind nur bei Verwendung von Spectralfarben zu verwirklichen. Wir haben auch in diesem Sinne einige, wenn auch nur unvollkommene Versuche angestellt.

In einem verdunkelten Zimmer entwarfen wir mittelst eines weiten Spaltes und eines Glasprismas ein Sonnenspectrum und führten den Kaliumapparat in demselben entlang.

Es ergaben sich hier die in Reihe III verzeichneten Zahlen:

Reihe III.

Versuche mit Strahlen verschiedener Brechbarkeit. Spannung am Pol der Säule bei geschlossenem Kasten: 33,0 Scalenth. = 240 Volt.

Lichtart	Rest der Ladung Scalenth.	Ladung Volt.	Abnahme in Volt
Roth	31,5	285	5
Orange	30,0	227	13
Gelb	28,0	217	23
Grün	20,5	179	61
Grünblau	8,5	94	146
Blau	7,3	83	157
Indigo	8,5	94	146
Violett	13,5	136	104
Ultra-Violett I . . .	18,8	170	70
„ „ II . . .	24,5	200	40
„ „ III . . .	27,0	212	28

Bei diesen Versuchen war die Kaliumfläche metallisch mit dem negativen Pole der trockenen Säule verbunden.

Durch Einschaltung eines Leinenfadens in die Zuleitung liess sich für rothes Licht eine Abnahme der Spannung um 50 Volt erzielen; die rothen sichtbaren Strahlen üben daher zweifelsohne eine entladende Wirkung aus; ein Einfluss des Ultraroth war dagegen nicht zu bemerken.

Aus den mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass für Licht, das durch Glas hindurchgegangen ist, das Maximum der Wirkung auf Kaliumflächen im Blau liegt. Die entladende Kraft nimmt dann rasch bis zum rothen Ende des Spectrums ab und erstreckt sich andererseits weit in den ultravioletten Theil hinein.

Mittelst eines hinter dem Prisma eingeschobenen Papierblättchens kann man leicht dem Lichte abwechselnd den Zutritt zum Apparate verwehren und freigeben. Hierdurch gerathen die Blättchen des Electroskopes in schwingende Bewegung; besonders auffallend gestaltet sich der Versuch, wenn man nur das eigentliche Ultraviolett in dieser Weise intermittirend einwirken lässt. Die Erscheinung ist gut als Demonstrationsversuch für die Existenz des dem Auge unsichtbaren ultravioletten Lichtes zu verwenden.

Wir hoffen durch Herstellung von Recipienten mit Quarzfenstern und Verwendung eines Quarzprismas auch die Wirkbarkeit derjenigen Strahlen untersuchen zu können, die bei der beschriebenen Versuchsanordnung durch Absorption im Glase verloren gehen.

An einigen der lichtelectrischen Apparate hatten wir die Bemerkung gemacht, dass sie im Lichte bei Vertauschung der Pole der Zamboni'schen Säule eine deutliche (wenn auch verhältnissmässig geringe) Zerstreuung positiver Electricität zeigten. Besonders bei den die reinen Alkalimetalle enthaltenden Apparaten war diese Wirkung hervorgetreten. Man hätte glauben können, dass von solchen Flächen aus sich thatsächlich beide Electricitäten im Lichte leichter als im Dunkeln zerstreuten, doch war auch die Möglichkeit einer störenden Nebenwirkung nicht ausgeschlossen. Es konnte nämlich dieselbe Erscheinung dadurch zu Stande kommen, dass im Lichte ein Ueberfliessen negativer Electricität aus der der Alkalimetallfläche gegenüberstehenden Electrode E_2 zu dieser hin stattfand. Die Electrode bestand allerdings,

wie oben bemerkt, aus Platin, einer Substanz, bei der, wenn sie rein ist, durch Strahlen, die durch Glas hindurchgegangen sind, keine lichtelectrische Entladung eingeleitet wird. Doch war es möglich, dass entweder durch eine bei der Herstellung des Apparates erfolgte zufällige Berührung, oder durch Sublimation, eine Schicht von Alkalimetall sich auf derselben gebildet haben konnte. Von dieser aus musste dann im Lichte das Ueberströmen der negativen Electricität zu der positiv electrisirten Fläche erfolgen. Um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, verwandten wir bei einem der Apparate als Electrode E , einen quer durch den Recipienten gespannten dünnen Platindraht, der durch den Strom von einigen galvanischen Elementen in Gelbgluth versetzt und dadurch von allen anhaftenden flüchtigen Substanzen gereinigt werden konnte. Der Apparat wurde mit metallischem Kalium beschickt. Unmittelbar nach dem Ausglühen des Platindrahtes zeigte er die lichtelectrische Entladung nur, wenn die Kaliumfläche negativ electrisirt war, bei positiver Electrisirung blieb selbst bei Belichtung mit intensivem Magnesiumlichte jede Wirkung aus. Die lichtelectrische Entladung ist demnach bei reinen Versuchsbedingungen eine durchaus unipolare. (Der Apparat wird dabei am besten an dem zur Erde abgeleiteten Querdrahte aufgehängt. Befestigt man ihn an einer das Glas des Recipienten berührenden Klammer, so kann die mangelhafte Isolationsfähigkeit des Glases störend wirken. Schon wenige Minuten nach dem Ausglühen des Drahtes finden sich wieder schwache Anzeichen lichtelectrischer Entladung bei positiver Electrisirung, die im Laufe der Zeit immer stärker hervortreten; ein Beweis dafür, dass der Apparat Kaliumdämpfe enthält, die von dem abgekühlten Platindrahte allmählich aufgenommen werden.)

Bei den lichtelectrischen Versuchen unter Verwendung ultravioletten Lichtes ist von mehreren Forschern eine gewisse Zerstreung positiver Electricität beobachtet worden. Es wäre wichtig, die Versuche daraufhin zu wiederholen, ob nicht auch hier eine unabsichtliche Belichtung von Körpern in der Nähe der bestrahlten Oberflächen stattgefunden hat, von denen aus dann negative Electricität zu den letzteren überströmen konnte. Mit dieser Vermuthung stimmt das

Resultat von A. Stoletow¹⁾ überein, nach welchem in der That die photoelectrische Zerstreuung im ultravioletten Lichte nur von negativ geladenen Oberflächen aus erfolgt — Die Frage, ob die lichtelectrische Entladung eine streng unipolare Erscheinung ist, darf wohl eine principielle Bedeutung beanspruchen.

Die Recipienten, welche Natrium enthalten, stehen in ihrer Wirksamkeit den Kaliumapparaten nicht unbeträchtlich nach, und die, in welche die flüssige Kalium-Natriumlegirung eingeführt wurde, halten etwa die Mitte zwischen beiden.

Die meisten der oben angeführten Versuche lassen sich auch mit diesen Apparaten anstellen, nur sind hier die Lichtquellen geringerer Intensität, wie Gas- und Lampenlicht, der lichtempfindlichen Fläche näher zu rücken.

Die Natriumapparate eignen sich ferner, wie noch beiläufig bemerkt werden mag, sehr gut und zwar unter Verwendung von Petroleumlicht zur Ausführung der früher von uns beschriebenen Versuche, betreffend die Hemmung der lichtelectrischen Entladung im magnetischen Felde.²⁾

Die Amalgame, welche zu den weiteren Versuchen verwandt wurden, waren so reich an gelöstem Metall, dass sie bei Zimmertemperatur eben erstarrten. Die Dichte des in den Recipienten eingeschlossenen Gases dürfte bei den verschiedenen Apparaten von etwa gleicher Ordnung gewesen sein. Sie alle zeigten vor dem Einführen des Amalgames beim Hindurchleiten des Stromes eines kleinen Inductoriums lebhaft grünes Kathodenlicht, während von dem Anodenlichte nur noch Spuren wahrzunehmen waren. Um einen ungefähren Vergleich zu ermöglichen, waren die Apparate von möglichst gleicher Grösse und Form gewählt.

Ihrem actinoelectrischen Verhalten nach geordnet ergaben sie folgende Reihe:

Rb, K, Na, Li, Mg, Tl, Zn.

Auf Rubidiumamalgam wirkt das Licht einer Petroleumlampe bereits aus ziemlicher Entfernung (etwa 30—40 cm); um die gleiche Abnahme bei Kalium- und Natrium-Amalgam

1) A. Stoletow, Beibl. 14. p. 322. 1890.

2) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 166. 1890.

zu erzielen, musste die Lichtquelle bis auf etwa 10 cm der lichtempfindlichen Fläche genähert werden. Auch Lithiumamalgam wurde durch Lampenlicht, wenn auch schwächer, so doch noch deutlich entladen; eine geringe Einwirkung war selbst bei Magnesiumamalgam zu erkennen. Die gleiche Reihenfolge dieser fünf Stoffe ergab sich auch bei Wiederholung der Versuche im Tageslichte. Thallium- und Zinkamalgam versagten dagegen bei Verwendung von Lampenlicht ganz; auch helles Tageslicht genügte nicht, die Erscheinung hervorzurufen¹⁾, dagegen trat sie im Sonnenlicht mit voller Deutlichkeit ein. Ein sicherer Unterschied zwischen diesen beiden letztgenannten Stoffen konnte nicht festgestellt werden.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich der Schluss ziehen, dass ein Zusammenhang der Lichtempfindlichkeit mit kleinen Werthen des Atomgewichtes, an den man vielleicht bei der hohen Wirksamkeit von Li, Mg, Na denken könnte, nicht besteht. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir die Untersuchung des Rubidium für erforderlich gehalten; das Verhalten desselben widerlegt jene Vermuthung.

Ein mit reinem Quecksilber gefüllter Apparat erweist sich bei Bestrahlung mit Sonnen- oder künstlichem Lichte durchaus unwirksam. Das lichtelectrische Agens ist daher zweifellos das im Quecksilber gelöste Metall. Dem entspricht auch die im Verlaufe der Untersuchung häufig festgestellte Thatsache, dass die Lichtempfindlichkeit einen um so höheren Grad erreicht, je reichhaltiger an fremdem Metall das Amalgam gewählt wurde.

Die Resultate der mitgetheilten Veruche lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

Die lichtelectrisch wirksamsten Metalle ordnen sich ihrer Lichtempfindlichkeit nach in folgender Weise:

Reines Kalium, Legirung von Kalium und Natrium,
Reines Natrium;

dann folgen die Amalgame von:

Rb, K, Na, Li, Mg, (Tl, Zn).

1) Dass Tageslicht, welches nicht durch Glas hindurchgegangen ist, sich auf Zinkamalgam wirksam erweist, steht hiermit natürlich nicht im Widerspruch.

Ordnet man dieselben Stoffe nach der Grösse der Potentialdifferenzen, die sie als Glieder einer Hydrokette zeigen, so ergibt sich die gleiche Reihenfolge.

Die ersten Glieder der Reihe besitzen eine sehr hohe Empfindlichkeit sowohl gegenüber der Intensität, als auch der Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes; für erstere kann als ungefähre Grenze die Strahlung einer Kerze in 6 m Abstand, für letztere der Bereich des spectralen Roth angegeben werden; je näher ein Glied der Reihe dem Anfange steht, um so grösser ist die Wellenlänge desjenigen Lichtes, das hinreicht, die lichtelectrische Entladung zu bewirken. Doch liegt auch für Kalium noch das Maximum der Wirkung im Blau. Eine Zerstreuung positiver Electricität von den genannten Substanzen während der Belichtung konnte — bei reinen Versuchsbedingungen — nicht nachgewiesen werden.

Wolfenbüttel, im März 1891.

II. Beiträge zur Theorie des Secundärelementes; von Franz Streintz.

(Hierzu Taf. II Fig. 1—6.)

(Dritte Mittheilung.)¹⁾

7. Ueber die Capacität und den Wirkungsgrad von Elementen mit verschieden grossen positiven Platten.

Zu diesem Zwecke wurden Versuchselemente aus Platten der Electrical Power Stor. Comp., welche die Accumulatorenfabrik Getz und Odendall in Wien vor einem Jahre geliefert hatte, hergestellt. Die Platten wurden derart zersägt, dass die Schnitte durch die Mitte der quadratischen Füllgitter gingen. Dadurch erhielt man Stücke mit unverletzter Füllmasse und vollständigem Bleirahmen. Ein in der Mitte der so erhaltenen Stücke befindlicher Bleistreifen wurde nicht unmittelbar am Rahmen abgeschnitten, sondern, nachdem er von der umgebenden Füllmasse losgelöst war, in einer Länge von etwa 10 cm an der Electrode belassen; er diente als Zuleitung.

Die positive Platte hatte eine Dicke von 0,549 cm, die negative eine solche von 0,433 cm, die Länge einer Masche des Gitters betrug 0,637 cm. Je eine positive und eine negative Platte wurde zu einem Elemente vereinigt; die Bleistreifen, welche die Zuleitung vermittelten, waren zum Theil in Glasröhrchen eingekittet, die wieder in gefirniste Brettchen eingelassen waren. Die Brettchen bildeten die Deckel von rechteckigen Glasgefässen, welche ungefähr 100 ccm Schwefelsäure im Volumenverhältnisse 1:5 aufnahmen. Die Platten standen parallel zu einander und hatten eine gegenseitige Entfernung von 1,5 cm. Ein kleines, kreisrundes Loch im Deckel eines jeden Elementes diente zur Aufnahme eines Glashebers, welcher die Leitung zu einer

¹⁾ F. Streintz, Wied. Ann. 38. p. 344. 1889 u. F. Streintz u. G. Neumann, Wied. Ann. 41. p. 97. 1890.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIII.

grossen, allen Elementen gemeinschaftlichen, amalgamirten Zinkplatte in einem Gefäss von Schwefelsäure gleicher Concentration vermittelte.

In Verwendung standen drei Elemente, bei welchen sich das Verhältniss der Oberflächen beider Platten in folgender Weise gestaltete.

Element I besass eine positive Platte, bestehend aus 5×5 .

Element II eine solche aus 5×6 ,

Element III endlich eine aus 6×6 Maschen des Fallgitters; die negativen Platten waren sämmtlich von gleicher Oberfläche und bestanden aus je 6×6 Maschen. Das Gewicht einer positiven Platte von den Dimensionen 6×6 wurde zu 60,343 g, jenes einer negativen Platte zu 45,279 g gefunden.

Die zur Bestimmung der Capacität und des Wirkungsgrades erforderlichen Grössen P, p, J , beziehungsweise P, p, J resultirten aus der bereits in der ersten Mittheilung beschriebenen Methode.

Um aber die gleichzeitige Untersuchung aller drei Elemente zu ermöglichen, diente die Einrichtung des nachstehend beschriebenen Schalthrettes.

Auf einem starken Brette aus hartem Holz standen 30 Siegellackstangen, auf welche mit Quecksilber gefüllte Glasnäpfchen gekittet waren. Je zehn solcher Näpfchen gehörten einer Gruppe an und waren für die Untersuchung eines Elementes bestimmt. Fig. 1 stellt eine solche Gruppe dar. Auf den breiten Rändern des Brettes lagen ausgespannt drei starke Kupferdrähte α, α' und β , unter welche Siegellackstücke gelegt waren. Die Näpfchen 1 und 6 stehen mit zwei zur Ladung dienenden grossen Secundärelementen (Typus Farbaky-Schenek), 7 und 8 mit dem zu untersuchenden Elemente, 4 mit Kupferdraht α , 5 mit α' , 9 und 10 mit β in Verbindung. Zwischen 2 und 7 vermittelte ein kurzer Draht, zwischen 3 und 8 eine Spule von bekanntem Widerstand ρ die Leitung. Die zwei benachbarten Kupferdrähte α und α' führten zu einer Spiegeltangentenbussole A , die dritte, β , zu dem Näpfchen c einer Umschaltvorrichtung. Das Näpfchen d dieser letzteren war mit der bereits erwähnten amalgamirten Zn-Platte und mit dem negativen Pole eines nor-

malen Clark-Elementes, Näpfchen e mit dem positiven Pole desselben, a und b endlich mit einem empfindlichen Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer V (Hartmann und Braun) und einem Widerstandsetalon (1 Megohm in Abtheilungen von 0,1 nach Carpentier) in Verbindung.

Zur Ladung der Elemente erfolgte die Verbindung der Näpfchen 1 mit 2, und 3 mit 6 durch Kupferbügel mit isolirenden Handhaben. Sollte der Ladungsstrom eines Elementes durch die Tangentenbussole geleitet werden, dann verband man, während die Verbindung 1 mit 2 bestehen blieb, 3 mit 4, 5 mit 6.

Zur Entladung der Elemente überbrückte man die Näpfchen 2 und 3, wenn der Strom nicht durch die Bussole, hingegen 2 mit 4, 3 mit 5, wenn er durch dieselbe geführt werden sollte.

Der Widerstand der Bussole war verschwindend gegenüber dem Leitungswiderstande ρ .

Zur Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Zink und den einzelnen Platten der Elemente diente, nachdem die Umschaltvorrichtung die Stellung $a-d$, $b-c$ erhalten hatte, die Verbindung von 7 mit 9, beziehungsweise 8 mit 10, sowohl für die Ladung (zur Ermittlung von P' und p'), als für die Entladung (P und p). Das Galvanometer wurde mit einem der Normalelemente, die sich in einem mit Sägespänen gefüllten Kistchen befanden, welches ausserdem ein Thermometer enthielt, geaicht. (Stellung der Umschaltvorrichtung, $a-d$, $b-e$). Ungefähr 100 Striche entsprechen bei einem Widerstande von 0,5 Megohm einem Volt. Dabei betrug die Entfernung des Spiegels von der Scala 350 cm.

Die Aichung der Bussole erfolgte durch Compensation eines Clarkelementes. 100 Scalentheile entsprechen einer Stromstärke von 0,219 A.

Die electromotorische Kraft des Elementes während der Ladung ist durch:

$$\epsilon' = P' - p'$$

gegeben. Bedeutet J' die Stromstärke, bei welcher geladen worden, dann erhält man:

$$P' - p' = K' - J'w',$$

wenn unter K' die Klemmenspannung, unter w' der Widerstand des Elementes verstanden wird. Das Product $J'w'$ gibt die im Elemente in der Secunde entwickelte Wärmemenge — die sogenannte Joule-Wärme — an. Da die zur Erzeugung dieser Wärme erforderliche Energie im Elemente verbraucht wird, so muss dieselbe bei Beurtheilung der an dasselbe abgegebenen Energie berücksichtigt werden. Der Ausdruck für die von der Stromquelle in der Zeit t' an dem Polen abgesetzte Energie ist mithin: $K'J't'$.

Bei der Entladung gilt unter Anwendung gleicher Zeichen für die vorkommenden Grössen nach Hinweglassung der Accente:

$$P - p = K + Jw;$$

aus dem oben angegebenen Grunde wird die bei der Entladung geleistete Arbeit durch:

$$(P - p) J \cdot t$$

auszudrücken sein, sodass demnach der Wirkungsgrad des Elementes durch den Quotienten:

$$\eta = \frac{(P - p) J \cdot t}{K' J' t'}$$

gegeben ist, wenn man über t und t' in entsprechender Weise verfügt.

Wäre die von Fuchs angenommene Methode eine strenge, so würden die aufgestellten Gleichungen zur Bestimmung des jeweiligen Widerstandes w benutzt werden können, da man in die Lage versetzt wäre, die von der electromotorischen Kraft bei offenem Stromkreise abweichende, jedoch maassgebende electromotorische Kraft im geschlossenen Kreise kennen zu lernen. Doch erhielt man auch hier mit der Stromstärke J variirende Werthe, welche zwischen 0,12 und 0,16 Ohm gelegen waren. Gegenüber dem Leitungswiderstande ρ war w immerhin klein und da es sich bei den Messungen zunächst darum handelte, die verschiedenen Elemente auf ihre Capacität und ihren Wirkungsgrad zu vergleichen, so wurde gewöhnlich auf die Ermittlung von K' verzichtet und die Näherungsformel:

$$\eta = \frac{(P - p) J \cdot t}{(P' - p') J' t'}$$

in Anwendung gebracht. Man wird ihr dieselbe Berechtigung zugestehen können, welche der bisher gewöhnlich angewendeten Gleichung:

$$\eta = \frac{KJt}{K'J't}$$

zukommt.

Unter Capacität eines Secundärelementes versteht man die Energie, ausgedrückt in Stundenwatts, welche dasselbe bis zu einem gewissen Verluste der anfänglichen Stromstärke abzugeben im Stande ist. Gewöhnlich wird diese Energie bezogen auf ein Kilogramm des Gesamtgewichtes des Elementes. Da die verschiedenen Bestandtheile der untersuchten Versuchselemente in Rücksicht auf ihre Massen mit den praktisch in Verwendung stehenden Secundärelementen nicht harmoniren, so erschien es vortheilhaft, die Capacität auf ein Kilogramm des Plattengewichtes zu beziehen.

Bevor ich daran gehe, die Resultate, welche die Bestimmungen von Capacität und Wirkungsgrad ergeben, mitzutheilen, erscheint es geboten, auf einige Erscheinungen, die sich bei der Ladung und Entladung abspielen, sofern sie nicht schon in der ersten Mittheilung berührt wurden, näher einzugehen; es können nämlich diese Erscheinungen Ursachen einer Reihe von Fehlerquellen bei der gestellten Aufgabe bilden.

Zunächst ist es die Gaspolarisation, deren Einfluss kurz besprochen werden soll. Als normale electromotorische Kraft eines Elements ist die Spannung zwischen Bleisuperoxyd und metallischem Blei anzusehen. Aus der Untersuchung, welche über das electromotorische Verhalten verschiedener Bleiverbindungen angestellt wurde, geht hervor, dass dieselbe durch die Differenz 2,47—0,45 Volt gegeben ist, also rund 2 Volt beträgt. Während der Ladung eines Elementes wird durch das Auftreten der Gaspolarisation dieser Werth bedeutend überschritten. Die O-Polarisation superponirt sich zur electromotorischen Kraft des PbO_2 , die H-Polarisation zu jener des Pb. Auf diese Weise kann die Potentialdifferenz an den Polen eines Elementes bis auf 2,9 Volt steigen. In dem Augenblicke, als die Ladung unterbrochen und das Element im offenen Zustande sich selbst überlassen wird, sinkt die

electromotorische Kraft desselben auf 2,3 Volt herab, um dann zunächst rascher, dann langsamer dem normalen Werth zuzustreben. Fig. 2 gibt den Verlauf der Gaspolarisation jeder Platte gegen die neutrale Zinkplatte an. In derselben sind die Zeiten von der Unterbrechung des ladenden Stromes (0 Min.) gerechnet als Abscissen, die entsprechenden Potentialdifferenzen als Ordinaten verzeichnet. Die höher gelegene Curve gibt das Verhalten der PbO_2 -Platte, die tiefer gelegene die der Pb-Platte an. Der jeweilige Abstand beider Curven voneinander entspricht der electromotorischen Kraft des Elementes.

Zur Zeit 0 Min. findet ein plötzliches Fallen der oberen, ein Aufsteigen der unteren Curve statt, wodurch die Potentialdifferenz zwischen den Platten von 2,87 V. auf 2,29 V. sinkt. Es beweist dies, dass die electromotorische Wirksamkeit der in Atomen aus dem Electrolyte scheidenden Gase eine erhöhte ist. Im weiteren Verlaufe erhielt sich die mit H versehene negative Platte auf dem constanten Niveau, welches dem metallischen Pb entspricht, während die mit O versehene positive Platte sich gewissermaassen asymptotisch der normalen Spannung nähert. Die unmittelbar nach vollendeter Ladung auftretende hohe electromotorische Kraft — the high initial E.M.F., wie sie Gladstone nennt, — ist also, wie dies schon seinerzeit betont wurde, der O-Polarisation der Superoxydplatte zuzuschreiben. Da der gasförmige O allmählich von der Platte in die Flüssigkeit diffundirt, so ist die Beobachtung von Gladstone und Hibbert¹⁾, wonach die Abnahme mit der Zeit von der Concentration der Schwefelsäure abhängt, im Einklange. Wird nun ein vollständig geladenes oder „überladenes“ Element sogleich entladen, dann muss die anfängliche hohe Potentialdifferenz um so rascher verschwinden, je grösser die bei der Entladung angewendete Stromstärke ist, da die in der Zeiteinheit an der positiven Platte entwickelte H-Menge und damit auch der Verlust an O durch Verbrennung derselben zu H_2O davon abhängen wird.

Sollen die Resultate untereinander vergleichbar werden,

1) Gladstone u. Hibbert, Phil. Mag. Vol. 30. p. 168. 1890.

dann sind die Entladungen stets bis zu einer und derselben Abnahme der anfänglich beobachteten Stromstärke vorzunehmen; es ergibt sich daraus, dass die besprochene Erscheinung für die genaue Bestimmung der Zeitdauer, durch welche entladen werden soll, eine Schwierigkeit bildet. Liegt zwischen Ladung und Entladung keine oder nur eine kurze Pause, so ist der Entladungsstrom in den ersten Minuten seiner Dauer nicht vollkommen stationär, sondern er nimmt, bedingt durch die Veränderung von P , bedeutend rascher ab, als dies im späteren Verlaufe der Fall ist. Diese Abnahme dauert bei den angewendeten Intensitäten vier bis sechs Minuten und beträgt fast 10 Proc. des ursprünglichen Werthes der Stromstärke.

Wird hingegen die Entladung erst nach mehrstündiger Ruhe des geladenen Elementes vorgenommen, dann ist die Zeit, in welcher eine raschere Abnahme der Intensität erfolgt, kaum abzuschätzen.

Es wurde in allen Fällen versucht, die nach Ablauf der Polarisation eintretende stationäre Stromstärke so scharf als möglich zu bestimmen; die Entladung wurde sodann bis zur Abnahme von 10 Proc. dieses Werthes geführt.

Um verlässliche Werthe für den Wirkungsgrad zu erhalten, ist ferner zu vermeiden, dass bei der Ladung eine lebhafte Gasentwicklung auftrete, da dadurch eine Verschwendung von Energie herbeigeführt wird. Die Beobachtungen ergaben übereinstimmend, dass eine sparsame Entwicklung von Gasblasen an der positiven Platte beim Vorrücken der Ladung stattfand, während an der negativen Platte vollständige Ruhe herrschte. Das Product $(P' - p)J'$, welches den jeweiligen Werth der aufgewendeten Watts angibt, bleibt in dieser Periode in befriedigendem Grade constant.

Plötzlich tritt an der negativen Platte lebhafte H-Entwicklung auf — dieselbe ist mit einem leise gurgelnden Geräusch verbunden — p' sinkt beträchtlich — zuweilen unter die Spannung des Zn —, in noch höherem Maasse J' und damit auch der Ausdruck für die Energie. Dies ist der Moment, in welchem die Ladung als beendet anzusehen ist; denn fährt man mit ihr nach erfolgtem Eintritte dieser Er-

scheinung fort, so findet man eine nicht unwesentliche Verringerung des Wirkungsgrades.

Vor Beendigung der Ladung entspricht mithin der Zunahme von $(P' - p')$ eine gleiche Abnahme von J' , nach Beendigung derselben wird diese Beziehung durch die mit der Gasentwicklung verbundene Vergrößerung des Widerstandes w' gestört.

Aus dem Gesagten ergibt sich die Nothwendigkeit, die Elemente in der letzten Phase der Ladung sorgfältig zu überwachen. Man kann sich übrigens überzeugen, dass auch Ladungen, welche nicht bis zu dem Eintritte der lebhaften H-Entwicklung erfolgten, keine geringeren Beiträge bei Bestimmung des Wirkungsgrades liefern, als solche, bei denen dieser Augenblick abgewartet wurde.

Eine dritte Schwierigkeit wurde schon von W. Kohlrausch¹⁾ hervorgehoben. Sie besteht darin, dass die Bestimmungen des Wirkungsgrades zu fehlerhaften Ergebnissen führen, wenn die vorhergehenden Ladungen und Entladungen mit stärkeren Strömen erfolgt waren. Es hängt diese Erscheinung mit der insbesondere bei der Entladung auftretenden Gaspolarisation zusammen. Bei kräftigeren Strömen ist die Bedeckung der Electroden mit Gasen eine dichtere; dadurch wird die normale Potentialdifferenz mehr herabgedrückt — die entgegengesetzte Erscheinung wie bei der Ladung — als dies bei schwächeren Strömen der Fall ist. Als Folge davon ergibt sich ein grösserer Verlust an Stromstärke, als bei voller Ausnützung der beiden Platten durch die chemischen Veränderungen an denselben erlitten wird. Es wird somit der Rückstand vergrößert, welcher sich zu der nachfolgenden schwächeren Ladung addirt und den Wirkungsgrad des Elementes scheinbar erhöht. In der That ergeben sich, wenn in dieser Weise vorgegangen wird, Werthe für den Wirkungsgrad, welche die Zahl Eins erreichen.

Um von diesem schädlichen Einflusse möglichst befreit zu sein, wurde bei Bestimmung des Wirkungsgrades folgender Weg eingeschlagen. Das Element erhielt zunächst bei einer gewissen Stromintensität viele Stunden über den Zeit-

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 34. p. 588. 1888.

punkt hinaus, bei welchem die negative Platte H abgab, Ladung. Dann wurde es bei demselben Widerstand in der Leitung bis zur Abnahme von zehn Proc. der stationären Stromstärke entladen. Diese Entladung, bei welcher in entsprechenden Zwischenräumen, die jedoch eine Stunde nie überstiegen, p und J gemessen worden waren, diente zur Bestimmung der Capacität. Am folgenden Tage erfolgte eine neuerliche Ladung bei derselben Stromstärke, jedoch höchstens nur solange, bis die H -Abgabe begann; den Schluss bildete eine unter gleichen Verhältnissen vorgenommene Entladung, die sich unmittelbar an die Ladung schloss. Nur wenn die Ladung bei geringer Stromstärke und mithin mit Aufwand von viel Zeit geschah, musste zwischen beiden Vorgängen eine Pause von zwölf Stunden eintreten. Die während der zweiten Ladung und Entladung ermittelten Grössen dienten zur Bestimmung des Wirkungsgrades.

Da es von Interesse sein dürfte, zu erfahren, wie sich Elemente, bei welchen die Oberfläche der positiven Platte verkleinert war, im letzten Stadium der Entladung verhalten, so sollen einige Angaben darüber gemacht werden. Aus Gründen der Uebersichtlichkeit und Kürze will ich mich dazu wieder der graphischen Darstellung bedienen.

Das Element III, bei welchem beide Platten von gleicher Ausdehnung sind, lieferte die Curven Fig. 3. Der Zeit „0 Min.“ war eine Entladungsdauer von 4 St. 30 Min. vorangegangen. Die Stromstärke hatte bis dahin bereits zehn Proc. des stationären Werthes — also gezählt nach Ablauf der 0-Polarisation — eingeblüsst; sie betrug noch 0,249 A. und sank in weiteren 85 Min. auf den verschwindenden Rest von 0,027 A. herab. Die Zwischenwerthe für J sind den Werthen für die Potentialdifferenzen ($P-p$) in Klammern beige-
gesetzt. Der Verlauf dieser Erscheinung ist der bekannte. Hervorgehoben sei nur, dass von dem Augenblicke an, in welchem p von der Spannung, welche dem Bleisulfat zukommt, in jene des Superoxydes überschlägt, auch P ansteigt. Die positive Platte hatte sich während der Entladung mit H bedeckt, wodurch ihre Spannung nachtheilig beeinflusst wurde. Damit, dass durch das Wachsthum von p , J auf ein Minimum sinkt, wird die positive Platte von neu hinzutretendem

Wasserstoff gewissermaassen entlastet und nähert sich daher wieder dem normalen Werthe.

Element II (Verhältniss der wirksamen Oberflächen 5 : 6) zeigt ziemlich analoges Verhalten (Fig. 4). Die angewendete Stromstärke war eine geringere.

Im Elemente I hingegen (Verhältniss der wirksamen Oberflächen 25 : 36) ist die Erscheinung eine wesentlich geänderte (Fig. 5). Zur Zeit „0 Min.“ hatte die Entladung 3 St. 20 Min. gedauert, wodurch J um zehn Proc. des stationären Anfangswertes gesunken war (0,249 A.). Ein eigentlicher Abfall der Spannung ist nicht zu beobachten, sondern nur ein allmähliches Sinken von P . Nach 80 Min. ist die Stromstärke erst auf 0,118 A. gebracht. Der Einfluss der Gaspolarisation charakterisirt sich durch das Verhalten der p -Curve.

Ein noch merkwürdigeres Bild erhält man durch Entladung desselben Elementes bei geringer Stromstärke (Fig. 6). Zur Zeit der Erschöpfung der positiven Platte ist die durch den schwächeren Strom besser ausgenützte negative nicht mehr im Stande, sich zu erholen; der restliche Strom von 0,09 A. bedeckt sie daher mit Superoxyd. Dadurch kommt die positive Platte in die Lage, sich zu erholen, wodurch ein Endzustand erreicht wird, welcher jenem bei der zuerst besprochenen Entladung gleichkommt.

Jeder Bestimmung des Wirkungsgrades ging, wie schon auseinander gesetzt, eine entsprechende Bestimmung der Capacität voran. Es wurden mit den drei Elementen im Ganzen zwanzig Ladungen und eben so viel Entladungen vorgenommen. Die erste Ladung der Elemente dauerte 30 Stunden; es war dies nothwendig, um die negativen Platten, welche obwohl formirt, doch die kürzlich besprochenen Eigenschaften des an der Luft gelegenes Bleies zeigten, betriebsfähig zu gestalten.¹⁾

Trotzdem ergab sich der Wirkungsgrad bei den ersten

1) Es möge an dieser Stelle aufmerksam gemacht werden, dass die Fabrikanten von Secundärelementen besser daran thun, nicht formirte negative Platten zu versenden, da die zur Formirung aufgewendete Energie bei Versendung der trockenen Bleiplatten durch den Oxydationsprocess des Bleies doch wieder verloren geht.

Versuchsreihen etwas geringer, als bei den späteren. In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate der Versuchsreihen 13, 15 und 17 zusammengestellt; dieselben dienen zur Bestimmung der Capacität.

Die römischen Ziffern geben die Nummern des Elementes an; hierauf folgen in der zweiten Columne die Stromstärken J in Ampere, bei welchen die Entladungen vorgenommen wurden. Man findet überall drei Werthe dafür eingetragen und zwar gibt jede erste Zahl die Intensität unmittelbar nach Schluss des Elementes an, die zweite entspricht dem zuerst eingetretenen stationären Werthe derselben, wurde also, wie bereits erwähnt, 4—6 Minuten nach dem Anfangswerthe beobachtet, die dritte endlich dem unmittelbar vor Oeffnen des Elementes erzielten. Die zwei weiteren Colonnen enthalten die den jeweiligen J entsprechenden Potentialdifferenzen P und p in Volts, die vierte die Angaben für die Arbeitsintensität in Watts (EJ). Hierauf folgen die Zeiten, während welcher entladen wurde, ferner die den Elementen im Ganzen entnommenen Wattstunden (EJt) und schliesslich die auf ein Kilogramm der Plattenmasse berechnete Capacität k .

Tabelle zur Bestimmung der Capacität.

Nr.	J	P	p	EJ	t	EJt	k
I	0,157	2,715	0,545	0,342	9 ^h 24 ^m	2,534	29,06
	0,144	2,540	0,540	0,289			
	0,130	2,385	0,590	0,233			
	0,270	2,660	0,490	0,585	4 43	2,043	23,43
	0,238	2,465	0,485	0,472			
	0,214	2,320	0,540	0,382			
	0,322	2,705	0,510	0,707	3 26	1,746	20,03
	0,280	2,465	0,505	0,549			
	0,252	2,320	0,560	0,444			
II	0,162	2,785	0,540	0,363	10 ^h 37 ^m	2,942	30,71
	0,146	2,550	0,540	0,295			
	0,132	2,465	0,630	0,241			
	0,274	2,750	0,495	0,619	5 27	2,425	25,37
	0,238	2,470	0,485	0,473			
	0,214	2,380	0,595	0,382			
	0,328	2,785	0,510	0,745	4 06	2,161	22,61
	0,284	2,485	0,505	0,563			
	0,256	2,380	0,575	0,463			

(Fortsetzung der Tabelle von voriger Seite.)

Nr.	<i>J</i>	<i>P</i>	<i>p</i>	<i>EJ</i>	<i>t</i>	<i>EJt</i>	<i>k</i>
III	0,162}	2,765}	0,535}	0,363}	11 ^h 18 ^m	3,081	29,17
	0,145}	2,530}	0,530}	0,290}			
	0,181}	2,450}	0,640}	0,238}			
	0,274}	2,750}	0,490}	0,619}	5 39	2,521	23,86
	0,239}	2,485}	0,480}	0,479}			
	0,215}	2,365}	0,595}	0,380}			
	0,324}	2,695}	0,505}	0,710}	4 28	2,315	21,91
	0,282}	2,460}	0,505}	0,553}			
	0,254}	2,395}	0,685}	0,446}			

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Capacität der Elemente mit abnehmender Stromstärke zunimmt. Es ist diese Thatsache in vollem Einklange mit anderen Erscheinungen, welche bei der Electrolyse auftreten.

Ferner ergibt sich, dass *k* mit der Verkleinerung der positiven Platte bis zu einem Maximum zunimmt. Ob dieses Maximum beim Elemente II erreicht ist, lässt sich natürlich nicht entscheiden; es ist nicht ausgeschlossen, dass ein noch günstigeres Verhältniss der wirksamen Oberflächen erzielt werden könne.

Ich kann hier nicht unterlassen, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, eine Bemerkung über die Construction von Elementen, bei denen die positive Oberfläche verkleinert werden soll, einzuschalten. Bei der geringen Ausdehnung, welche die Platten in dem Versuchselement besaßen und bei der verhältnissmässig grossen gegenseitigen Entfernung derselben (1,5 cm) war die Annahme berechtigt, dass die Stromdichte an allen Partien der einander zugekehrten Seiten fast dieselbe ist. Anders müsste sich dies bei Verwendung grosser Platten in geringer Entfernung gestalten. Die über den Rand der positiven Platten ragenden Stücke der negativen würden wegen der geringen Stromdichte, die sie erhalten, an den Ladungs- und Entladungsprocessen nicht entsprechenden Antheil nehmen, sodass sie zum grössten Theil nur als Ballast zu betrachten wären. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, könnte man etwa die Platten in concentrischen Flächen von Cylindermanteln anordnen und zwar in der Weise, dass der innerste Mantel

aus einer positiven, der äusserste aus einer negativen Platte bestünde.

In der nächsten Tabelle findet man die Ergebnisse der 14., 16. und 18. Versuchsreihe, welche zur Ermittlung des Wirkungsgrades angestellt wurden. Die bei der Ladung gemessenen Grössen sind durch Accente bezeichnet. Für J , P und p sind gleichfalls je drei Werthe angegeben. Dieselben beziehen sich auf die zu Beginn, in der Mitte und bei Beendigung der Ladung gefundenen Grössen. η ist der Quotient $EJt/E'J't'$.

(Siehe Tabelle zur Bestimmung des Wirkungsgrades nächste Seite.)

Der Wirkungsgrad muss bei sämtlichen Elementen als ein ausserordentlich günstiger bezeichnet werden. Von Einfluss könnte allerdings die jedesmal vorangegangene langdauernde Ladung gewesen sein; doch dürfte der eingeschlagene Weg der einzige sein, welcher es ermöglicht, ein und dasselbe Element unter verschiedenen Bedingungen auf seinen Wirkungsgrad zu prüfen. Es liegt mir fern, den absoluten Zahlen eine besondere praktische Bedeutung beizumessen; dieselben werden ungefähr die obere Grenze darstellen, zu welcher man bei besonders vorsichtiger Behandlung der Elemente gelangen kann.

Im allgemeinen gilt auch für den Wirkungsgrad, dass derselbe mit der Verminderung der Stromstärke zunimmt. Eine Ausnahme bilden die Werthe, bei welchen die Stromstärke den kleinsten Werth hatte. Die Ursache dafür liegt in der Pause von 12 Stunden zwischen Ladung und Entladung, wodurch die O-Polarisation in Wegfall kam. Möglich indess, dass eine Spur derselben im Augenblicke der Schliessung der Elemente die Zählung bis zur zehnprocentigen Abnahme der Stromintensität beeinflusste.

Die Vergleichung der drei Elemente ergibt, dass I etwas zurücksteht, dass jedoch II und III ungefähr denselben Wirkungsgrad besitzen.

Eine entsprechende Verkleinerung der positiven Platte führt somit bei ungeschmälertem Wirkungsgrade zu einer Vergrösserung der Capacität.

Nr.	J'	P'	μ'	$K'J'$	ϵ	$K'J'\epsilon$	J	P	μ	KJ	ϵ	$KJ\epsilon$	η
I	0,147	2,720	0,475	0,389	8 ^b 22 ^m	2,728	0,147	2,505	0,480	0,286	8 ^b 15 ^m	2,261	0,830
	0,143	2,735	0,450	0,386			0,132	2,350	0,525	0,241			
	0,110	2,775	0,045	0,300			0,248	2,490	0,470	0,491			
	0,245	2,645	0,405	0,550			0,240	2,480	0,470	0,482			
	0,282	2,710	0,395	0,537			0,216	2,315	0,515	0,380			
II	0,226	2,755	0,075	0,520	3 40	1,977	0,267	2,475	0,485	0,573	3 46	1,678	0,849
	0,279	2,725	0,353	0,661	2 44	1,750	0,285	2,470	0,485	0,565	2 32	1,345	0,769
	0,264	2,770	0,372	0,638			0,256	2,520	0,520	0,487			
	0,252	2,805	-0,040	0,629			0,149	2,580	0,485	0,305			
	0,148	2,700	0,470	0,327			0,134	2,395	0,550	0,247			
	0,142	2,705	0,480	0,328	8 ^b 35 ^m	2,776	0,247	2,510	0,465	0,506	8 ^b 58 ^m	2,508	0,901
III	0,136	2,740	0,385	0,320	4 —	2,121	0,244	2,500	0,470	0,486	4 18	1,977	0,932
	0,245	2,615	0,395	0,544			0,236	2,365	0,535	0,402			
	0,282	2,670	0,385	0,531			0,293	2,505	0,480	0,594			
	0,221	2,725	0,340	0,527			0,290	2,485	0,485	0,580			
	0,279	2,690	0,400	0,638	3 08	1,981	0,264	2,865	0,540	0,482	3 08	1,745	0,881
III	0,269	2,705	0,365	0,631	8 ^b 35 ^m	2,784	0,264	2,865	0,540	0,482	8 ^b 27 ^m	2,340	0,840
	0,256	2,750	0,300	0,627			0,147	2,515	0,485	0,300			
	0,149	2,680	0,475	0,327			0,132	2,365	0,540	0,242			
	0,146	2,675	0,455	0,324			0,247	2,490	0,460	0,501			
	0,142	2,705	0,420	0,324	4 09	2,218	0,244	2,475	0,460	0,492	4 35	2,089	0,942
III	0,250	2,600	0,412	0,548	3 13	2,037	0,220	2,345	0,540	0,397	3 24	1,820	0,893
	0,287	2,650	0,395	0,534			0,291	2,475	0,475	0,584			
	0,225	2,710	0,360	0,530			0,287	2,470	0,475	0,573			
	0,282	2,660	0,410	0,635			0,267	2,855	0,550	0,473			
	0,275	2,685	0,385	0,634			0,267	2,855	0,550	0,473			
III	0,264	2,725	0,340	0,629	3 13	2,037	0,267	2,855	0,550	0,473	3 24	1,820	0,893
	0,282	2,660	0,410	0,635			0,291	2,475	0,475	0,584			
	0,275	2,685	0,385	0,634			0,287	2,470	0,475	0,573			
	0,264	2,725	0,340	0,629			0,267	2,855	0,550	0,473			
	0,282	2,660	0,410	0,635			0,291	2,475	0,475	0,584			

Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die negative Platte eines Secundärelementes besser ausgenutzt werden könne, findet durch die vorliegende Untersuchung ihre Bestätigung. Ausserdem ergibt sich, dass die bei Bestimmung von Capacität und Wirkungsgrad auftretenden Erscheinungen mit den Resultaten der zweiten Mittheilung in vollem Einklange stehen, und endlich wird ersichtlich, auf welche Weise diese Bestimmungen auszuführen sind, damit störende Einflüsse thunlichst vermieden werden.

Phys. Inst. d. Univ. Graz, Ende Februar 1891.

Nr.	J'	P'	p'	$K'J'$	ϵ	$E'J'\epsilon$	J	P	μ	KJ	ϵ	$EJ\epsilon$	η
I	0,147	2,720	0,476	0,389	8 ^b 22 ^m	2,728	0,147	2,505	0,480	0,296	8 ^b 15 ^m	2,261	0,830
	0,143	2,735	0,450	0,386			0,182	2,350	0,525	0,241			
	0,110	2,775	0,045	0,300			0,248	2,490	0,470	0,491			
	0,345	2,645	0,405	0,550			0,240	2,480	0,470	0,482			
	0,282	2,710	0,395	0,587			0,216	2,315	0,515	0,390			
II	0,279	2,725	0,855	0,661	2 44	1,750	0,287	2,475	0,485	0,573	2 32	1,345	0,769
	0,264	2,770	0,872	0,683			0,285	2,470	0,485	0,565			
	0,262	2,805	-0,040	0,539			0,256	2,320	0,520	0,467			
	0,146	2,700	0,470	0,387			0,149	2,580	0,485	0,305			
	0,142	2,705	0,430	0,338			0,134	2,395	0,550	0,247			
III	0,136	2,740	0,385	0,320	4 —	2,121	0,247	2,510	0,465	0,506	4 18	1,977	0,932
	0,245	2,615	0,995	0,544			0,244	2,500	0,470	0,496			
	0,282	2,670	0,385	0,531			0,220	2,365	0,535	0,402			
	0,221	2,725	0,340	0,527			0,298	2,505	0,480	0,594			
	0,279	2,690	0,400	0,638			0,280	2,485	0,485	0,580			
III	0,266	2,705	0,365	0,631	3 08	1,981	0,264	2,865	0,540	0,482	3 08	1,745	0,981
	0,149	2,680	0,475	0,327			0,147	2,515	0,485	0,300			
	0,146	2,675	0,455	0,324			0,132	2,365	0,540	0,242			
	0,142	2,705	0,420	0,394			0,247	2,490	0,480	0,501			
	0,250	2,600	0,412	0,548			0,244	2,475	0,460	0,492			
III	0,287	2,650	0,395	0,584	4 09	2,218	0,220	2,345	0,540	0,397	4 35	2,089	0,942
	0,225	2,710	0,360	0,530			0,291	2,475	0,475	0,584			
	0,262	2,680	0,410	0,635			0,287	2,470	0,475	0,573			
	0,275	2,685	0,385	0,634			0,262	2,865	0,550	0,473			
	0,264	2,725	0,340	0,628			0,291	2,475	0,475	0,584			

Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die negative **Platte** eines Secundärelementes besser ausgenutzt werden **könne**, findet durch die vorliegende Untersuchung ihre **Bestätigung**. Ausserdem ergibt sich, dass die bei Bestimmung von **Capacität** und **Wirkungsgrad** auftretenden **Erscheinungen** mit den Resultaten der zweiten Mittheilung in vollem **Einklange** stehen, und endlich wird ersichtlich, auf welche **Weise** diese Bestimmungen auszuführen sind, damit störende **Einflüsse** thunlichst vermieden werden.

Phys. Inst. d. Univ. Graz, Ende Februar 1891.

III. *Magnetische Experimentaluntersuchungen;* *von Carl Fromme.*

(Hierzu Taf. I A Fig. 1–7.)

(Fortsetzung von p. 211.)

§ 7. Abnahme des PM mit der Zeit und durch conträre Kräfte.

Es schien denkbar, dass ein permanentes Moment, auf welches kleinere Kräfte gewirkt haben, ein geändertes Verhalten gegenüber solchen Einflüssen zeigen würde, die eine Abnahme des Momentes herbeiführen. Ich habe deshalb durch einige Versuche festzustellen gesucht, ob nicht ein durch kleinere Kräfte über den Normalwerth gehobenes PM eine andere, etwa raschere Abnahme mit der Zeit erfährt, als ein auf dem Normalwerth $PM_{\overline{w}=0}$ befindliches? Doch ergab sich kein merklicher Unterschied. Es könnte ferner eine Erschütterung eine verschieden grosse Abnahme des PM hervorbringen, je nachdem sie auf $PM_{\overline{w}=0}$ oder erst nach Einschaltung einer kleineren Kraft wirkt. Ich habe dies nicht untersucht, weil die Gleichheit der Intensität der in beiden Fällen angewandten Erschütterung schwer zu beurtheilen ist. Ich glaubte hiervon auch um so eher absehen zu können, als sich bei einer früheren Untersuchung¹⁾ ergeben hatte, dass der Zustand, in welchen eine Erschütterung das PM versetzt, nicht verschieden ist von demjenigen, welcher durch Einwirkung einer conträren Kraft resultirt. Um so ausführlicher wurde der Einfluss conträrer Kräfte untersucht.

Die Grösse derselben wird im Folgenden nur durch den bezüglichen Rheostatenwiderstand angegeben. Die meisten Versuche sind mit dem Drahtbündel in Paraffin angestellt.

1) C. Fromme, Wied. Ann. 5. p. 371. 1878.

Tab. 23 gibt die Resultate von Versuchen, bei denen eine conträre Kraft entweder direct nach der grössten Kraft ($W=0$), also auf $PM_{W=0}$, oder aber erst nach Einschaltung der neutralen Kraft wirkte, d. h. es wurde nach Magnetisirung bei $W=0$ das Drahtbündel erst sechsmal bei $W=40$ magnetisirt — wodurch sich $PM_{W=0}$ nicht änderte — ehe man die conträre Kraft wirken liess. $PM_{W=0} = 798$. Fig. 6.

Tabelle 23.

Conträre Kraft W	Abnahme des PM		Unterschied $\Delta - \delta$	
	ohne Einschalt. d. Δ	mit neutr. Kraft δ	absolut	in Proc. von Δ
160	318,2	306,9	11,3	3,6
200	258,9	249,0	9,9	3,8
240	221,6	206,3	15,3	7,0
300	176,4	163,7	12,7	7,2
400	136,6	119,3	17,3	13
600	92,2	72,9	19,3	21
800	69,8	49,4	20,4	29
1000	54,7	35,5	19,2	35
1500	36,6	18,2	18,4	50
2000	27,0	14,4	12,6	47
3000	16,9	8,5	8,4	50
5000	12,5	7,3	5,2	42

In jedem Falle wird also die Abnahme des PM durch eine conträre Kraft dadurch, dass man vor ihr die neutrale Kraft einschaltet, kleiner. Der absolute Betrag der Abnahme wächst anfangs mit wachsender conträrer Kraft und nimmt dann wieder ab, der procentische Betrag zeigt ein Maximum von 50 Proc. bei kleinen Kräften und sinkt bei grösseren bis auf wenige Procent.

Bei der sechsmaligen Wirkung von $W=40$ blieb nun das $PM_{W=0}$ streng genommen nicht ungeändert, da die erstmalige Magnetisirung eine Zunahme des PM hervorbrachte, welche durch die fünf folgenden wieder aufgehoben wurde. Dagegen liess einmalige Magnetisirung bei $W=55$ das $PM_{W=0}$ gänzlich ungeändert.

Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb vor der conträren Kraft $W=55$ einmal eingeschaltet. $PM_{W=0} = 806$.

Tabelle 24.

Conträre Kraft W	Abnahme des PM		$\Delta - \delta$	
	ohne Einschalt. d. Δ	mit neutr Kraft δ	absolut	in Proc. von Δ
80	591,4	589,3	2,1	0,4
150	348,0	338,8	4,2	1
300	181,1	175,2	5,9	3
600	92,5	85,4	7,1	8
1000	55,5	48,0	7,5	14
2000	28,3	22,5	5,8	21
3000	17,4	18,5	8,9	23
5000	12,2	10,3	1,9	16

Auch hier übt die Einschaltung der neutralen Kraft denselben Einfluss aus, doch sind die Unterschiede $\Delta - \delta$ jetzt weniger als halb so gross. Der Grund wird wohl nur darin liegen, dass die eingeschaltete Kraft jetzt bloss einmal, in Tab. 23 aber sechsmal zur Anwendung kam. Der Unterschied $\Delta - \delta$ verschwindet auch nicht bei wiederholter Anwendung der conträren Kraft. So wurde durch eine conträre Magnetisirung bei $W = 1000$ das $PM_{W=0}$ reducirt

um 56,2 bei einmaliger Anwendung und

„ 58,3 „ vier „ „ .

Dagegen betrug nach Einschaltung von $W = 55$ die Reduction des PM

nur 48,8 bei einmaliger Anwendung von $W = 1000$

und 50,4 „ vier „ „ „ .

Die Reductionsfähigkeit einer conträren Kraft hängt nun jedenfalls von drei Factoren ab: von der Grösse der Kraft, von der Grösse des zu reducirenden PM und von dem Zustande, in welchem sich dasselbe befindet. Der zweite Factor war bei den bisherigen Versuchen immer der gleiche. An Stelle des ersten Factors, der Kraft, wird wohl richtiger das durch sie inducirte temporäre Moment gesetzt, und dieses kann freilich, wie ich in der zweiten Abhandlung gezeigt habe, bei derselben Kraft ziemlich verschieden ausfallen, je nach der Grösse derjenigen, welche ihr unmittelbar vorhergegangen ist. Bei den Versuchen der zweiten Abhandlung hatten zwar alle Kräfte gleiche Richtung, während sie bei den jetzigen wechselt. Aber auch hier handelt es sich um die durch

eine vorhergegangene Kraft modificirte Wirkung einer folgenden, nämlich um die nach Einschaltung einer gewissen Kraft geänderte Abnahme des PM durch eine conträre Kraft.

Um einen möglichen Zusammenhang dieser Erscheinung des permanenten Magnetismus mit der früher untersuchten des temporären Magnetismus herzustellen, habe ich bei einer Reihe von Versuchen ausser den Aenderungen des PM durch die conträren Kräfte auch die durch dieselben inducirten Magnetismen gemessen und dann weiter dieselben Kräfte nicht nur conträr, sondern auch gleichgerichtet mit $W=0$ wirken lassen. Als neutrale Kraft diente $W=40$ (6 mal). Es bedeutet GM den ganzen, inducirten Magnetismus, gezählt von $PM_{W=0}$ ab, TM den temporären, bei Aufhebung der Kraft verschwindenden Magnetismus, d. h. $TM = GM - \delta.PM$.

Tabelle 25.

Die conträr oder in gleicher Richtung auf $PM_{W=0}=804$ wirkenden Kräfte sind $W=1500$; 600 ; 300 .

 $W=1500.$

Conträr			Gleichgerichtet		
	Ohne Einschalt. von $W=40$	Mit		Ohne Einschalt. von $W=40$	Mit
GM	-43,0	-26,5	GM	6,2	6,2
$\delta.PM$	-36,8	-20,5	$\delta.PM$	-0,5	-0,2
TM	-6,2	-6,0	TM	6,7	6,4

 $W=600.$

Conträr			Gleichgerichtet		
	Ohne Einschalt. von $W=40$	Mit		Ohne Einschalt. von $W=40$	Mit
GM	-110,0	-90,4	GM	16,7	16,0
$\delta.PM$	-93,4	-75,0	$\delta.PM$	-1,8	-0,4
TM	-16,6	-15,4	TM	18,5	16,4

 $W=300.$

Conträr			Gleichgerichtet		
	Ohne Einschalt. von $W=40$	Mit		Ohne Einschalt. von $W=40$	Mit
GM	-215,4	-198,1	GM	34,9	33,1
$\delta.PM$	-190,5	-164,0	$\delta.PM$	-3,1	-1,0
TM	-34,9	-34,1	TM	38,0	34,1

17*

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde $W = 300$ im ganzen sechsmal zur Wirkung gebracht, gemessen wurde beim 1., 2. und 6. Impuls.¹⁾

$W = 300.$												
Conträr						Gleichgerichtet						
	Ohne Einschaltung			Mit von $W = 40$			Ohne Einschaltung			Mit von $W = 40$		
	1.	2.	6.	1.	2.	6.	1.	2.	6.	1.	2.	6.
GM	-214,8	-34,8	—	-198,2	-36,1	—	34,9	33,1	—	33,1	32,5	—
$\delta . PM$	-180,0	- 8,7	—	-163,8	- 3,4	—	-3,3	-2,1	—	-1,1	-0,6	—
TM	- 34,8	-31,1	-32,5	- 34,4	-32,7	-32,0	38,2	35,2	33,1	34,2	33,1	—
Gesamt- änder. des $PM_{W=0}$	- 187,5			- 169,7			- 7,5			- 2,6		

Es wird also zunächst das ganze, von $PM_{W=0}$ an gerechnete Moment GM der Kraft durch Einschaltung der neutralen Kraft $W = 40$ (6 mal) erheblich kleiner, und zwar sowohl wenn die Kraft in der conträren, als auch in geringerem Maasse — wie ja aus der zweiten Abhandlung schon bekannt —, wenn sie in der gleichen Richtung wirkt. Die geringere Aenderung des $PM_{W=0}$ durch Einschaltung von $W = 40$ zeigt sich ebenfalls bei beiden Richtungen der Kraft — wie für gleiche Richtung schon in Abschnitt 4, bewiesen —, und die Aenderung des $PM_{W=0}$ bleibt auch dann von verschiedener Grösse, wenn man die Kraft öfters wirken lässt. Der absolute Unterschied beider Aenderungen ist grösser bei conträrer, der procentische aber bei gleicher Richtung der Kraft.

Das verschwindende Moment TM ist ebenfalls nach Einschaltung der neutralen Kraft kleiner, wenig bei conträrer, mehr bei gleicher Richtung.

Gegenüber den grossen Unterschieden der GM sind diese Differenzen der TM bei conträr gerichteten Kräften unbedeutend, weil einem grösseren GM ein etwa ebensoviel grösseres $\delta . PM$ entsprach.

Man kann daher, ohne zu wissen, welche Kräfte schon vorher auf den Körper gewirkt haben, aus der Grösse des

1) Während beim 1. Impuls GM von $PM_{W=0}$ ab gezählt wird, ist es beim 2. Impuls von $PM_{W=0} + \delta_1 . PM$ an zu rechnen. Da $\delta_1 . PM$ nicht abgelesen wurde, so bleibt GM_6 unbekannt, ebenso $\delta_6 . PM$.

GM einer conträren Kraft keinen Schluss auf die Intensität derselben ziehen, ebensowenig aus der Aenderung des *PM*, sondern lediglich aus der Grösse des *TM*, das von vorhergegangenen Kräften nahezu unabhängig ist. Das gleiche *TM*, wie bei conträrer Richtung, erzeugte die Kraft aber auch dann, wenn sie mit den vorhergegangenen Kräften gleichgerichtet war; nur ist es nöthig, die Kraft öfters anzuwenden.

Auf die weitere Deutung dieser Resultate komme ich im letzten Abschnitt zurück.

Von Bedeutung ist auch die Beantwortung der Frage, ob der Effect einer conträren Kraft derselbe ist, mag sie auf $PM_{W=0}$ oder erst dann wirken, nachdem dieses durch eine kleinere gleichgerichtete Kraft vergrössert oder geschwächt ist?

Tabelle 26.

Auf $PM_{W=0} = 805$ wirkt zunächst viermal eine kleinere gleichgerichtete Kraft ($W = \infty$ bis $W = 2$), sodann auf das geänderte *PM* die conträre Kraft $W = 5000$, und zwar siebenmal.

In gleicher Richtung W (4 mal) =	Aenderung des $PM_{W=0}$	Abnahmed. geänd. PM durch $W = 5000$, conträr, 1 Impuls	Abnahme durch sechs weitere Impulse	Abnahme durch die 7 Imp. von $W = 5000$	Gesamtänd. des $PM_{W=0}$ durch die gleichgericht. u. die conträre Kraft
∞	0	-12,1	-9,3	-21,4	-21,4
800	- 2,0	-10,9	-9,0	-19,9	-21,9
400	- 4,1	- 9,2	-8,6	-17,8	-21,9
200	- 8,2	- 7,4	-7,3	-14,7	-22,9
100	-11,7	- 6,4	-4,9	-11,3	-23,0
60	- 8,5	- 6,8	-4,4	-11,2	-19,7
50	- 5,1	- 6,9	-4,3	-11,2	-16,3
40	+ 2,3	- 8,1	-5,2	-13,3	-11,0
35	+ 6,9	- 9,9	-5,0	-14,9	- 8,0
30	+10,2	-11,5	-4,8	-16,3	- 6,1
20	+13,8	-13,2	-5,7	-18,9	- 5,1
10	+15,8	-13,0	-7,3	-20,3	- 4,5
5	+10,0	-11,9	-8,8	-20,7	-10,7
2	+ 4,7	-11,8	-9,5	-21,8	-16,6

Demnach unterliegt die Wirkung der conträren Kraft $W = 5000$ erheblichen Aenderungen, je nachdem man sie sogleich auf $PM_{W=0}$ folgen lässt oder erst dann, wenn dasselbe durch eine gleichgerichtete Kraft eine Zu- oder Ab-

nahme erfahren hat. Mit wachsender Abnahme des $PM_{W=0}$ durch eine gleichgerichtete Kraft nimmt die Wirkung von $W=5000$ (1 mal) von 12,1 an ab, erreicht ein Minimum 6,4, wenn erstere Abnahme im Maximum 11,7 ist, und erhebt sich auch nur wenig, wenn die Wirkung der gleichgerichteten Kraft weiter bis Null wieder zunimmt. Geht dieselbe aber in eine Zunahme über, so wächst die Wirkung von $W=5000$, erreicht ein Maximum 13,2 etwa gleichzeitig mit dem Maximum 15,8 der positiven Aenderung und nimmt nochmals zugleich mit dieser etwas ab.

Die Wirkung des 2.—7. Impulses von $W=5000$ befolgt dasselbe Gesetz, nur tritt kein Maximum auf. In gleicher Weise verhält sich dann auch die Gesamtwirkung aller sieben Impulse von $W=5000$: Sie nimmt, wenn die ihr vorhergehende gleichgerichtete Kraft zunimmt, um fast 50 Proc. ab und dann wieder bis zum Ausgangswerthe zu. Die kleinste Wirkung üben die sieben Impulse der conträren Kraft $W=5000$ dann aus, wenn die vorhergehende gleichgerichtete zwischen der neutralen und derjenigen Kraft liegt, welche die grösste Abnahme des $PM_{W=0}$ hervorbringt.

Die Gesamtänderung des $PM_{W=0}$ durch die vier Impulse der gleichgerichteten und die sieben Impulse der conträren Kraft nimmt zuerst zu, dann ab und endlich wieder zu. Das Maximum tritt ein, wenn die gleichgerichtete Kraft die grösste Abnahme und das Minimum dann, wenn die gleichgerichtete Kraft die grösste Zunahme hervorbringt.

Besonders bemerkenswerth ist das allgemeine Resultat, dass eine grössere Zahl von Impulsen der conträren Kraft $W=5000$ stets eine geringere Wirkung ausübt, wenn ihr irgend eine mit $W=0$ gleichgerichtete Kraft vorhergegangen war, mochte dieselbe nun das $PM_{W=0}$ im positiven oder im negativen Sinne oder gar nicht (neutrale Kraft) geändert haben. Zu beachten ist aber auch das Resultat, dass zwei Kräfte, eine gleichgerichtete ($W=60$ oder $W=50$) und eine conträre, deren jede das PM schwächt, zusammen eine geringere Abnahme hervorrufen können, als die conträre Kraft allein.

Während nun bei den letzten Versuchen immer dieselbe conträre Kraft nach verschiedenen gleichgerichteten Kräften

angewandt wurde, liess man jetzt verschiedene conträre Kräfte auf das durch die nämliche gleichgerichtete Kraft geänderte $PM_{W=0}$ wirken. Es war dies entweder $W = 10$ (4 mal), wodurch $PM_{W=0} = 804$ um 13,0 — 13,5 zunahm, oder $W = 100$ (6 mal), wodurch es um 12,7 — 14,3 abnahm. Auf das $PM = 817,2$, resp. 790,5 wirkten dann die conträren Kräfte $W = 5000$ bis $W = 50$ mit sieben Impulsen. Gemessen wurde die Wirkung des 1, sowie die des 2.—7. Impulses.

Tabelle 27.

Contr. Kraft $W =$	Impulse	Abnahme des PM		Diff.	Zu- nahme durch $W = 10$	Abnahme des PM		Diff.	Ab- nahme durch $W = 100$
		Ohne Einschaltung von $W = 10$	Mit Einschaltung von $W = 10$			Ohne Einschaltung von $W = 100$	Mit Einschaltung von $W = 100$		
5000	1. Imp.	11,9	11,1	0,8		12,1	5,5	6,6	
	2.—7. Imp.	9,0	9,0	0		9,0	4,5	4,5	
	Summe	20,9	20,1	0,8	12,7	21,1	10,0	11,1	13,0
2000	1. Imp.	28,0	25,8	2,2		27,7	13,3	14,4	
	2.—7. Imp.	6,8	6,6	0,2		7,4	6,2	1,2	
	Summe	34,8	32,4	2,4	13,4	35,1	19,5	15,6	13,5
1000	1. Imp.	54,1	51,5	2,6		55,1	37,3	17,8	
	2.—7. Imp.	2,3	2,1	0,2		2,2	1,7	0,5	
	Summe	56,4	53,6	2,8	13,6	57,3	39,0	18,3	13,5
600	1. Imp.	89,3	86,4	2,9		91,7	74,7	17,0	
	2.—7. Imp.	4,6	3,6	1,0		3,8	3,2	0,1	
	Summe	93,9	90,0	3,9	13,7	95,0	77,9	17,1	13,0
300	1. Imp.	178,7	175,9	2,8		180,0	163,5	16,5	
	2.—7. Imp.	7,8	6,8	1,0		7,8	6,9	0,9	
	Summe	186,5	182,7	3,8	13,6	187,8	170,4	17,4	13,2
150	1. Imp.	339,4	338,8	0,6		338,4	323,5	14,9	
	2.—7. Imp.	17,3	15,6	1,7		18,1	15,9	2,2	
	Summe	356,7	354,4	2,3	14,3	356,5	339,4	17,1	13,4
80	1. Imp.	—	—	—		584,8	569,3	15,5	
	2.—7. Imp.	—	—	—		33,8	33,3	0	
	Summe	—	—	—	—	618,1	602,6	15,5	13,1
50	1. Imp.	—	—	—		863,4	845,1	18,3	
	2.—7. Imp.	—	—	—		58,6	52,0	1,6	
	Summe	—	—	—	—	917,0	897,1	19,9	13,3

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass alle conträren Kräfte zwischen $W = 5000$ und $W = 50$, sie mögen einmal oder öfters angewandt werden, das PM weniger vermindern, wenn auf $PM_{W=0}$ zuvor die gleichgerichtete Kraft $W = 10$ oder $W = 100$ gewirkt hatte. Man wird wohl annehmen dürfen, dass dies allgemein nach beliebigen gleichgerichteten Kräften gilt, nachdem es in Tab. 26 für eine specielle conträre Kraft, nämlich $W = 5000$, bewiesen worden ist.

Die Grösse der Differenz nimmt mit wachsender conträrer Kraft anfangs zu, erreicht aber bald ein Maximum. Bei Einschaltung von $W = 100$ wurde die conträre Kraft soweit (bis $W = 50$) gesteigert, dass eine permanente Umagnetisirung des Bündels eintrat. Aber auch dann blieb der Unterschied noch bestehen. Rechnet man die durch $W = 100$ bewirkte Abnahme des PM der durch die conträre Kraft verursachten hinzu, so ist die Gesamtabnahme sogar kleiner, als wenn die conträre Kraft allein gewirkt hätte, nämlich:

bei $W =$	2000	1000	600	300	150	80	50
um	2,1	4,8	4,1	4,2	3,7	2,4	6,6

nur bei $W = 5000$ ist die Gesamtabnahme in Uebereinstimmung mit Tab. 26 um 1,9 grösser. Es sei noch angeführt, dass die Abnahme des $PM_{W=0}$ durch den 1. und durch den 2.—7. Impuls einer conträren Kraft in folgendem Verhältniss zu der Gesamtabnahme $\delta \cdot PM$ durch alle sieben Impulse steht:

$W =$	5000	2000	1000	600	300	150	80	50
$\frac{\delta_1 \cdot PM}{\delta \cdot PM} =$	0,57	0,79	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,94
$\frac{\delta_{2-7} \cdot PM}{\delta \cdot PM} =$	0,43	0,20	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06

Bei den kleinsten conträren Kräften nähert sich also die Abnahme des PM mit wachsender Impulszahl viel langsamer einem Maximum, als bei den grösseren Kräften.

Die Versuche ergeben auch, dass die Abnahme des $PM_{W=0}$ mit wachsender conträrer Kraft zuerst langsamer als die Kraft, nachher ihr etwa proportional wächst.

Es sollen nun einige Versuche mitgetheilt werden, bei welchen zwischen $W = 0$ und die conträre Kraft statt einer $W = 0$ gleichgerichteten ebenfalls eine conträre Kraft von passender Grösse eingeschaltet wurde. Dieselbe wurde kleiner als die folgende conträre gewählt. Es sollte festgestellt werden, welche Gesamtabnahme des $PM_{W=0}$ die beiden conträren Kräfte hervorbrachten, verglichen mit der, welche die grössere erzeugte, wenn sie allein wirkte. Jede Kraft wurde nur einmal angewandt.

Tabelle 28.

$PM_{W=0} = 805$. Auf dasselbe wirkte entweder nur die conträre Kraft P oder erst die conträre Kraft p , dann P . $P > p$.

Conträre Kraft P	Abnahme des $PM_{W=0}$	Conträre Kräfte p und P	Abnahme des $PM_{W=0}$
$W = 5000$	11,5	$W = 7000$	7,6
		$W = 5000$	6,0
			13,6
$W = 5000$	11,9	$W = 6000$	9,2
		$W = 5000$	5,3
			14,5
$W = 3000$	17,7	$W = 5000$	12,5
		$W = 3000$	5,9
			18,4
$W = 800$	69,3	$W = 5000$	12,4
		$W = 800$	56,4
			68,8
$W = 600$	92,5	$W = 5000$	12,4
		$W = 600$	79,7
			92,1

Es ist also die durch p und P hervorbrachte Abnahme des $PM_{W=0}$ grösser, als die durch P allein bewirkte, wenn P klein, dagegen kleiner, wenn P gross ist. Der Unterschied beträgt bei:

$W = 5000$	3000	800	600
+2,1 resp. +2,6	+0,7	-0,5	-0,4

Diese Differenzen sind zwar, mit Ausnahme der ersten, von fast verschwindender Grösse, sie haben jedoch das gleiche Vorzeichen, wie diejenigen, welche auftraten, wenn man statt der conträren Kraft p die gleichgerichtete Kraft $W = 120$ (4 mal) einschaltete, — wodurch $PM_{W=0}$ von 805 auf 794 vermindert wurde — ehe man die conträre Kraft anwendete.

Es ergaben sich nämlich dann bei den conträren Kräften:

	$W = 5000$	3000	800	600
die Unterschiede	+5,0	+1,8	-2,9	-2,7

Aus diesen Versuchen könnte man schliessen, dass die Abnahme des PM durch eine kleine gleichgerichtete und die Abnahme durch eine conträre Kraft zum Theil durch den gleichen Vorgang im Eisenkörper verursacht worden sind.

Alle bis jetzt beschriebenen Versuche mit conträren Kräften bezogen sich auf das Drahtbündel in Paraffin. Ein ausserdem noch untersuchter 17 cm langer und 0,6 cm dicker weicher Eisenstab zeigte die geschilderten Erscheinungen ebenfalls, aber mit geringerer Intensität.

§ 8. Einfluss von Erschütterungen.

Ueber den Einfluss von Erschütterungen wurden einige Versuche angestellt, welche für eine Erklärung der Wirkung kleinerer Kräfte nach grösseren von Werth schienen. Sie gaben folgende Resultate.

1) Geringe Erschütterung des Drahtbündels während der Wirkung von $W = 0$ war auf die Zunahme des $PM_{W=0}$ durch die folgende Kraft $W = 15$ ohne Einfluss.

2) Es wurde nach Wirkung von $W = 0$ das Drahtbündel ein wenig erschüttert, wodurch in vier Fällen das $PM_{W=0} = 798$ um 3,9 11,2, 13,4, 18,8, abnahm. Dann erfolgte durch Wirkung von $W = 15$ (einmal) eine Zunahme von 16,3, 23,2, 25,0, 29,2, also eine desto grössere, je grösser der Verlust durch Erschütterung gewesen war. Nunmehr übertraf das PM den Werth 798 um 12,4, 12,0, 11,6, 10,4, also um so weniger, je grösser vorher der Verlust durch Erschütterung gewesen war. Wiederholte Anwendung von $W = 15$ würde diese Unterschiede vielleicht ausgeglichen haben.

3) Erschütterung während der Magnetisirung bei $W = 15$ beeinflusste die Zunahme des $PM_{W=0}$ nicht.

4) Die Abnahme des $PM_{W=0}$ durch die gleichgerichtete Kraft $W = 120$ wurde durch Erschütterung während der Wirkung von $W = 0$ nicht geändert.

5) Wurde aber nach der Wirkung von $W = 0$ erschüttert, sodass $PM_{W=0}$ um 10–20 Sc. abnahm, so erfolgte

durch Wirkung von $W = 120$ meist eine kleine Zunahme, und erst der 2. Impuls brachte eine Abnahme des PM hervor.

6) Erschütterte man während der Wirkung von $W = 120$, so nahm $PM_{W=0}$ etwas mehr ab, wie ohne Erschütterung. Mit abnehmender Kraft wird der Verlust selbstverständlich noch zunehmen müssen.

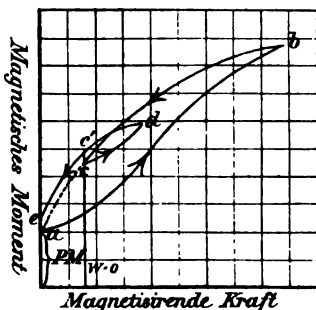
Hiernach üben Erschütterungen vor oder während der Wirkung einer kleineren Kraft theils keinen Einfluss auf die Aenderung des PM aus, theils ist er ein leicht zu erklärender.

§ 9. Zusammengesetzte Processe.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen wirkte eine kleinere Kraft auf einen Eisenkörper, welcher ausschliesslich permanentes Moment besass, d. h. ihre Wirkung begann in einem Augenblick, in welchem der Körper keiner Kraft unterworfen war. Es soll untersucht werden, wie eine kleinere Kraft auf einen Körper wirkt, der das permanente Moment $PM_{W=0}$ und zugleich ein temporäres Moment besitzt. Der Versuch verläuft in folgender Weise: Man steigert die magnetisirende Kraft von Null bis zu einem gewissen Maximalwerth ($W=0$), schwächt sie durch allmähliche Einschaltung von Widerstand, steigert sie aber wieder, bevor noch die Kraft Null erreicht wird, soweit, bis sie einen gewünschten Werth erhält. Dann reducirt man sie allmählich ganz auf Null. Die graphische Darstellung des Verfahrens gibt die Figur.

Gefragt wird, ob die Punkte e und a zusammenfallen oder ob e höher oder tiefer als a liegt, ob also durch Einschaltung des kleinen Processes in den absteigenden Ast des grossen das $PM_{W=0}$ eine Aenderung erfährt und welche?

Man wird ferner auch fragen, ob die Punkte c und c' identisch sind?



Es entspricht nun der bisherigen Versuchsanordnung, wenn wir die Differenz der magnetisirenden Kräfte in c und in d derart variiren, dass die c entsprechende Kraft constant bleibt und die d entsprechende von verschiedener Grösse gewählt wird. In zwei Fällen tritt sicher keine Aenderung von $PM_{W=0}$ ein, fällt also e mit a , aber auch c' mit c zusammen: wenn nämlich d mit c und wenn d mit b sich deckt.

Sämmtliche Versuche wurden mit dem Eisendrahtbündel in Paraffin ausgeführt.

Tabelle 29.

Die grösste angewendete Stromstärke ($W = 0$) war $i_b = 808$. Dieselbe wurde vermindert bis auf $i_c = 1,7$, dann bis auf einen Werth $i_d < i_b$ wieder gesteigert und endlich auf $i_c = 0$ reducirt. $PM_a = PM_{W=0}$ war 803. Es wurde ferner auch das ganze magnetische Moment GM an den Punkten c und c' gemessen. Die Unterschiede $GM_c - PM_c$ und $GM_{c'} - PM_{c'}$ geben dann die verschwindenden Momente TM_c und $TM_{c'}$ bei der Kraft $i_c = 1,7$ ohne und mit Einschaltung des kleinen Processes.

i_c	i_d	$PM_c - PM_a$	$GM_{c'} - GM_c$	$GM_c - PM_a$ $= TM_c$	$GM_{c'} - PM_{c'}$ $= TM_{c'}$	$TM_{c'} - TM_c$
1,7	19	- 0,5	- 3,2	11,2	8,5	- 2,7
	23	- 0,8	- 3,9	11,5	8,4	- 3,1
	30	- 1,5	- 4,8	11,3	8,0	- 3,3
	39	- 1,5	- 5,3	11,2	7,4	- 3,8
	59	+ 0,3	- 3,2	10,9	7,4	- 3,5
	148	+ 12,0	+ 10,2	10,5	8,7	- 1,8
	164	+ 12,5	+ 11,3	9,5	8,3	- 1,2
	184	+ 13,0	+ 12,1	8,5	7,6	- 0,9
	215	+ 12,9	+ 13,0	8,0	8,1	+ 0,1
	303	+ 12,7	+ 12,1	8,4	7,8	- 0,6
	382	+ 10,9	+ 10,6	7,5	7,2	- 0,3
	498	+ 7,3	+ 6,6	6,1	5,4	- 0,7
	612	+ 4,2	+ 3,6	6,5	5,9	- 0,6

Tabelle 30.

Diese Versuche unterscheiden sich von den vorhergehenden nur darin, dass die untere Grenze der Stromstärke etwas grösser als vorher, nämlich $i_c = 4,0$ ist.

i	i_a	$PM_c - PM_a$	$GM_c - GM_a$	$GM_c - PM_a = TM_c$	$GM_c - PM_c = TM_c$	$TM_c - TM_c$
4.0	10	+ 0,5	- 1,7	27,2	25,0	- 2,2
	19	+ 0,5	- 2,8	26,5	23,2	- 3,3
	30	± 0	- 4,5	26,5	22,0	- 4,5
	39	- 0,5	- 5,3	26,5	21,7	- 4,8
	59	+ 1,0	- 4,2	26,2	21,0	- 5,2
	164	+ 13,0	+ 11,0	26,5	24,5	- 2,0
	273	+ 13,4	+ 12,6	26,7	25,7	- 1,0
	493	+ 7,3	+ 7,1	26,2	26,0	- 0,2
	612	+ 5,5	+ 4,8	27,3	26,4	- 0,9

Tabelle 31.

Die untere Grenze der Stromstärke wird jetzt erheblich höher gelegt: $i_c = 148$.

i_a	155	164	184	215	250	303	382	437	498	612	808
$PM_c - PM_a$	+0,5	± 0	± 0	+0,8	+1,5	+3,0	+3,3	+3,8	+2,0	+1,2	± 0

Die Versuche zeigen, dass die Reihe der Zustandsänderungen sich nicht schliesst, wenn man, von $PM_{W=0}$ ausgehend, die magnetisierende Kraft von Null bis zum Maximum ($W=0$) steigert und während des Zurückgehens auf die Kraft Null einen kleinen Kreisprocess einschaltet. Legt man die untere Grenze desselben der Kraft Null recht nahe, (Tab. 29), so erleidet $PM_{W=0}$ Aenderungen nach demselben Gesetz, wie es für den Fall, dass die untere Grenze der Kraft Null gleich war, gefunden ist, denn es wächst PM , wenn die obere Grenze des Kreisprocesses viel höher als die untere liegt, und es nimmt ab, wenn sie ihr benachbart ist. Nur sind die negativen Werthe von $PM_c - PM_a$ viel kleiner, als die früher bei der unteren Grenze $i_c = 0$ gefundenen, während die positiven etwa die gleichen sind. Lässt man i_c wachsen, so verschwinden die negativen Aenderungen von PM sehr bald, während die positiven zuerst noch unverändert bleiben. (Tab. 30.) Bei weiter wachsendem i_c nehmen aber auch diese erheblich ab (Tab. 31).

Ähnliche Aenderungen wie PM erleidet aber auch GM an der unteren Grenze des kleinen Processes. Es nimmt durch Einschaltung desselben ab, wenn die Grenzen des Processes nahe bei einander liegen, und wächst, wenn sie weiter voneinander entfernt sind. Numerisch stimmen die

Werthe von $GM_c - GM_c$ überein mit denjenigen Werthen von $PM_c - PM_a$, welche man beim Zusammenfallen von c mit a erhalten haben würde.

Somit erscheint die Wirkung einer kleineren Kraft auf PM als specieller Fall des allgemeinen, in welchem die Kraft auf den mit permanentem und zugleich mit inducirtem Magnetismus behafteten Körper wirkt.

Aus den ganzen (GM) und permanenten Momenten PM sind weiter in den Tabellen 29 und 30 die verschwindenden Momente (TM) abgeleitet. Hier sollte TM_c für verschiedene obere Grenzen constant sein, wie das auch in Tab. 30 der Fall ist. Woher die Abnahme in Tab. 29 kommt, war nicht festzustellen. Auch TM_c verhält sich in Tab. 29 nicht regelmässig, wohl aber stimmt der Verlauf der Differenz $TM_c - TM_c$ in Tab. 29 mit dem in Tab. 30 sehr gut überein: Sie wächst, da TM_c mit wachsender oberer Grenze erst ab-, dann zunimmt und stets kleiner als TM_c ist, von Null an ins Negative bis zu einem Maximum und nähert sich dann wieder der Null.

In der folgenden Tabelle sind die Aenderungen des $PM_{W=0}$ einander gegenübergestellt, welche sich ergaben, als der Anfangspunkt c des kleinen Processes von der Kraft Null auf $i_c = 15$ und weiter auf $i_c = 35$ und 46 gerückt wurde.

Tabelle 32.

$$i_{W=0} = i_b = 799. \quad PM_{W=0} = 798.$$

Obere Grenze $i_a =$		116	100	88	68	54	46	35	23	19	15
Untere Grenze	$i_c = 0$	+12,0	—	+3,7	—3,0	—4,5	—5,1	—4,9	—4,0	—4,5	—3,2
	$i_c = 15$	+13,0	+10,0	+7,2	+3,2	+1,6	+0,5	+0,6	± 0	± 0	± 0
	$i_c = 35$	+9,7	—	+3,8	+1,0	+0,7	± 0	± 0			
	$i_c = 46$	+8,0	—	+2,4	+0,5	+0,4	± 0				

Mit von $i_c = 0$ an wachsender unterer Grenze des kleinen Processes verschwinden also — wie schon Tab. 30 zeigte — zunächst die negativen Aenderungen von PM , an ihre Stelle treten zum Theil positive Aenderungen, während zugleich die Grösse der schon vorhandenen zunimmt. Mit weiter wachsendem i_c nimmt dann die Grösse der positiven $\delta.PM_{W=0}$ wieder ab.

Bei den folgenden Versuchen wurde umgekehrt wie bei den bis jetzt geschilderten die obere Grenze des kleinen Processes constant gehalten und die untere variiert.

Tabelle 33.

$$PM_{W=0} = 803. \quad i_b = i_{W=0} = 800. \quad i_d = 116 = \text{const.}$$

i_c	0	15	23	33	40	46	54	68	88	116
$\delta . PM_{W=0}$	+12,1	+13,2	+12,2	+10,5	+8,0	+7,9	+6,3	+3,2	+1,1	± 0

Tabelle 34.

$$PM_{W=0} = 803. \quad i_b = i_{W=0} = 770. \quad i_d = 79 = \text{const.}$$

i_c	0	1	2	3	4,5	6	9
$\delta . PM_{W=0}$	-0,4	+3,3	+3,5	+4,9	+5,6	+5,3	+4,8

i_c	11,5	15	19	23	31,5	40	79
$\delta . PM_{W=0}$	+3,9	+3,9	+3,6	+2,2	+1,6	+1,0	± 0

Tabelle 35.

$$PM_{W=0} = 803 \quad i_b = i_{W=0} = 800 \quad i_d = 46 = \text{const.}$$

i_c	0	0,5	1,5	2,5	3,0	4,5	7,5	10	15	23	34	46
$\delta . PM_{W=0}$	-5,2	-4,2	-1,0	+0,4	+0,5	+1,8	+1,9	+0,9	+1,0	+1,4	+0,6	± 0

Fiel die untere Grenze des kleinen Processes mit der Kraft Null zusammen, so war in Tab. 33 die obere Grenze derart gewählt, dass $PM_{W=0}$ die grösste positive Aenderung erlitt; in Tab. 34 fiel die obere Grenze etwa mit der neutralen Kraft zusammen, und in Tab. 35 wurde sie so klein genommen, dass $PM_{W=0}$ die grösste Abnahme erfuhr. In allen drei Fällen änderte sich mit von der Kraft Null an wachsender unterer Grenze $\delta . PM_{W=0}$ zuerst in positiver Richtung, um nach Erreichung eines Maximums wieder abzunehmen und — wie selbstverständlich — der Null zuzustreben, die mit $i_c = i_d$ erreicht wird.

Auch bei diesen Versuchen beförderte also die Einschaltung des kleinen Processes in den absteigenden Ast des grossen stets den Eintritt einer Zunahme des permanenten Moments: War z. B. (Tab. 35) die obere Grenze so

gewählt, dass für die Kraft Null als untere Grenze die maximale negative Aenderung des PM eintrat, so genügte eine kleine Verschiebung der unteren Grenze, um die grosse negative Aenderung in eine kleine positive zu verwandeln.

§ 10. Zusammenstellung der Hauptresultate.

1. Wenn man einen Eisenstab, einen Stahlstab oder ein Bündel von Eisendrähten einer und derselben magnetisirenden Kraft P so oft ausgesetzt hat, dass das permanente Moment PM einen constanten Werth erreichte, so sind im allgemeinen nicht nur grössere, sondern auch kleinere Kräfte p gleicher Richtung noch im Stande, denselben zu ändern. Während aber PM durch eine grössere Kraft als P nur eine Zunahme erfahren kann, vermindern es kleinere Kräfte, wenn sie unter einer gewissen Stärke π bleiben, und nur die Kräfte zwischen π und P steigern es. π verhält sich neutral, es lässt PM ungeändert.

2. Kleinere Kräfte p verursachen selbst dann eine Zunahme, resp. eine Abnahme des durch P erzeugten PM , wenn grössere Kräfte dasselbe ungeändert lassen, also PM das Sättigungsmoment darstellt.

3. Die Wirkung kleinerer Kräfte p ist also zwar nicht an eine obere Grenze von P gebunden, wohl aber an eine untere, welche dadurch bestimmt ist, dass P wenigstens der Kraft des Wendepunktes der permanenten Momente gleich sein muss.

4. Wächst dann P von der Kraft des Wendepunkts an, so wächst mit gleichzeitig zunehmendem PM die Zu- und Abnahme desselben durch kleinere Kräfte sowohl absolut als procentisch. Die grössten Werthe, welche bei den Versuchen beobachtet wurden, sind $+1,8$ Proc. (bei einem Eisendrahtbündel) und $-0,9$ Proc. (bei einem Eisenstab).

5. Eine stärkere Wirkung lässt sich unter Umständen erzielen durch wiederholte Anwendung der kleineren Kraft. Dann erreicht die Zunahme des PM bei Drahtbündeln bis $+2$ Proc., die Abnahme bis $-2,3$ Proc., bei Eisenstäben bis $+1,7$ resp. $-3,3$ Proc. Bei Stahlstäben sinkt dagegen die erreichbare Zunahme bis zum völligen Verschwinden, und nur die Abnahme steigt bis auf $1,6$ Proc.

6. Bei wiederholter Magnetisirung durch kleinere Kräfte p befolgt die Aenderung des PM das nämliche Gesetz, wie bei der ersten. Doch wird das Gebiet der positiven Aenderungen, je öfter p schon eingewirkt hat, desto kleiner, das der negativen desto grösser. Somit verursachen die zwischen P und der neutralen liegenden Kräfte zuerst eine Zunahme, bei passend häufiger Wiederholung aber eine Abnahme des PM .

7. Bei wiederholter Wirkung einer kleineren Kraft p ändert sich also das permanente, aber auch das verschwindende Moment TM , dieses stets im Sinne einer Abnahme. Solange nun p sich nicht allzuweit von P entfernt, ist die Aenderung von PM klein gegenüber der von TM . Erst dann, wenn eine Abnahme von PM durch Wirkung der kleineren Kraft eintritt, nähert sich diese Abnahme von PM der von TM , erreicht sie und wird endlich erheblich grösser als diese. Die kleinsten Kräfte p verursachen allein eine Abnahme des PM , während TM constant bleibt. Die Abnahme des PM , ausgedrückt in Procenten des TM , wächst mit abnehmendem p und scheint für Stahl noch bei endlicher Grösse von p ein Maximum (von 15 Proc. bei viermaliger Wirkung) zu erreichen.

8. Eine kleinere Kraft p übt im allgemeinen eine verschiedene Wirkung auf PM aus, je nachdem sie direct auf P folgt, oder erst nach einer anderen kleineren Kraft p' angewendet wird. Die Wirkung von p ist selbst dann eine andere, wenn Kraft p' die neutrale Kraft war, also die Grösse des PM ganz ungeändert gelassen hatte. Im letzteren Falle hängt zwar die Aenderung des PM von der Grösse der Kraft p nach demselben Gesetz ab, wie wenn p' nicht eingeschaltet gewesen wäre, aber sie ist kleiner geworden. Der Unterschied verschwindet auch nicht bei wiederholter Anwendung der Kraft p .

9. Wenn man von P ausgehend allmählich kleiner werdende Kräfte p anwendet und ebenso allmählich bis P wieder aufsteigt, so beschreibt PM einen Kreisprocess, indem es in der absteigenden Reihe der Kräfte p zuerst zu-, dann abnimmt und endlich constant bleibt, bei wieder aufsteigenden Kräften seinen constanten Werth zunächst beibehält, um

nach kleinen Schwankungen dem Anfangswerthe wieder zuzustreben, den es mit $p = P$ erreicht. Bei zunehmender Kraft ist PM stets kleiner als bei abnehmender. Bei einem Stahlstab führen von P bis Null abnehmende Kräfte das PM auf einen kleineren, als den Ausgangswerth, bei einem Eisendrahtbündel und einem Eisenstab auf einen grösseren.

10. Die Grösse der Zu- und Abnahme des PM durch kleinere Kräfte ändert sich mit der Dicke der Stäbe, mit der Zahl der Drähte, die zu einem Bündel vereinigt sind, und mit der Länge der Bündel.

11. Die Abnahme des PM durch blossen Einfluss der Zeit ist die gleiche, ob kleinere Kräfte gewirkt haben oder nicht.

12. Erschütterungen vor oder während der Wirkung einer kleineren Kraft üben theils keinen, theils einen leicht verständlichen Einfluss auf die Aenderung des PM aus.

13. Die Schwächung des von Kraft P erzeugten PM durch eine conträre Kraft π wird durch Einschaltung der neutralen Kraft zwischen P und π kleiner. Ebenso wird auch das ganze inducirte Moment der conträren Kraft kleiner, wogegen das verschwindende Moment nur geringe Aenderung zeigt. Der Unterschied in der Abnahme des permanenten Momentes durch die conträre Kraft π verschwindet auch nicht durch wiederholte Anwendung von π . Lässt man statt der neutralen Kraft irgend eine andere kleinere Kraft p nach P wirken, welche das PM derselben in $PM \pm \delta \cdot PM$ ändert, so wird dieses ebenfalls weniger durch eine conträre Kraft geschwächt, als PM .

14. Wenn man beim Ausschalten der Kraft P den Schliessungswiderstand nicht continuirlich bis ∞ vermehrt, sondern, nachdem P bis p abgenommen hat, durch Wegnahme von Widerstand wieder bis zu einer Kraft p' aufsteigt, um dann erst durch continuirliche Einschaltung von Widerstand die Kraft Null zu erreichen, so gelangt man nicht auf das PM der Kraft P , sondern auf ein grösseres, vorausgesetzt, dass p sich nicht zu wenig von Null unterscheidet. Liegt dagegen p der Null nahe, so ändert sich PM nach demselben Gesetz mit der Grösse von p' , wie wenn p der Null gleich wäre; doch sind die negativen Aenderungen

kleiner und die positiven grösser. Dagegen ändert sich das ganze von p inducirte Moment um dieselben Beträge, wie das permanente Moment für $p = 0$, d. h. es verhält sich gerade so, als ob das verschwindende Moment der Kraft p mit zum permanenten gehörte: Die Wirkung kleinerer Kräfte auf PM erscheint als Specialfall des allgemeinen, wo die Kraft auf den mit permanentem und zugleich mit temporärem Magnetismus behafteten Körper wirkt.

§ 11. Schlussfolgerungen.

Ich zeige zuerst, dass sich die beobachtete Wirkung kleinerer magnetisirender Kräfte nach einer grösseren auf bekannte Erscheinungen nicht zurückführen lässt. Die Grösse des PM , welches eine Kraft P erzeugt, hängt wesentlich von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Absinken der Kraft zur Null erfolgt. Geschieht dies nicht sehr langsam, so fällt PM zu klein aus, und dann vermag eine folgende Kraft p , welche kleiner als P ist, aber langsamer zur Null abfällt, PM zu vergrössern. Bei den vorliegenden Versuchen war nun die electromotorische Kraft im Stromkreis bei einer Beobachtungsreihe constant, dagegen der Widerstand im Siemens'schen Rheostaten bei P und p von verschiedener Grösse, und deshalb fiel wohl im allgemeinen bei Einschaltung von Flüssigkeitswiderstand die Kraft P rascher als p ab.

Indess könnte dann durch p nur eine Zunahme von PM , aber keine Abnahme erfolgen. Sodann änderte sich bei einem Drahtbündel auch nichts an der Zu- und Abnahme des PM , wenn man P besonders langsam, p aber ziemlich rasch abfallen liess. Endlich hätte ein Eisenstab, dessen PM besonders empfindlich gegen rascheren oder langsameren Abfall der Kraft sich erwies, die Zunahme des PM durch kleinere Kräfte in besonders hohem Maasse zeigen müssen — was nicht der Fall war.

Auf diese Weise ist also die Wirksamkeit kleinerer Kräfte sicher nicht zu erklären.

Eine Kraft p vermochte das von P hinterlassene PM auch dann zu ändern, wenn sie selbst bereits in der aufsteigenden Reihe der magnetisirenden Kräfte das gleiche PM wie P erzeugt, der Körper also schon bei p das Maxi-

mum des permanenten Momentes besessen hatte. Eine Kraft p wurde also allein dadurch, dass vor ihr ein grösseres temporäres Moment TM bestand, als sie selbst zu induciren vermag, zur Wirkung auf PM befähigt; die Grösse ihrer Wirkung änderte sich mit der Grösse dieses TM .

Das zeigen auch die Versuche mit eingeschalteter neutraler Kraft. Diese lässt das PM zwar ungeändert, aber die Zu- oder Abnahme des PM durch eine ihr folgende Kraft p ist trotzdem eine andere, als wenn die neutrale Kraft nicht eingeschaltet war. Es genügt also eine temporäre Aenderung des magnetischen Zustandes, auch ohne Aenderung der Grösse des PM , um die Wirkung einer Kraft p zu beeinflussen. Man hat deshalb auch nicht nöthig, die Thatsache, dass nicht nur die erste Anwendung einer kleineren Kraft, sondern auch eine zweite und folgende das PM verändert, dadurch zu erklären, dass eine jede ein PM von anderer Grösse vorfinde.

Nun lässt sich aber schwer vorstellen, wie es möglich sei, dass eine ausschliesslich vorübergehende Aenderung des magnetischen Zustandes einen Einfluss auf die Wirkung späterer Kräfte ausübe. Ich schliesse deshalb, dass eine jede Kraft, wenn nicht die Grösse, so doch sicher den Zustand des permanenten Momentes ändert, mit anderen Worten und in der Sprache der Theorie der drehbaren Molecularmagnete, dass eine jede temporäre Drehung der Molecularmagnete auch eine Aenderung ihrer permanenten Gleichgewichtslagen zur Folge hat, womit aber nicht nothwendig eine Aenderung der Grösse des permanenten Momentes verbunden zu sein braucht.

War der Eisenkörper also durch eine Kraft p mit PM bereits gesättigt, und unterwirft man ihn dann einer etwas höheren Kraft P , so bleibt die Grösse von PM zwar constant, aber es ändert sich sein Zustand, die Anordnung der Molecularmagnete wird eine andere, und das ist der Grund, weshalb nunmehr auch p wieder wirkungsfähig ist, indem es PM vergrössert. Auch die neutrale Kraft lässt zwar die Grösse von PM constant, aber sie führt doch eine andere Anordnung der Molecularmagnete herbei, und infolge dessen erscheint dann die Wirkung einer folgenden Kraft auf das

PM geändert, einerlei, ob sie die gleiche oder die entgegengesetzte Richtung wie die vorhergehenden hat.

Um den Zustand, in welchen durch eine grössere oder kleinere Kraft das PM versetzt wird, genauer zu bestimmen, erinnern wir uns zunächst, dass — ein constantes PM vorausgesetzt — eine Kraft p stets desto mehr temporären Magnetismus inducirt, eine je grössere Kraft P ihr vorhergegangen ist, dass aber der inducirte Magnetismus bis zu einem Grenzwerthe abnimmt, wenn die Magnetisirung mit p öfters wiederholt wird. Aus dieser früher (2. Abhandlung) von mir gefundenen und damals als „Magnetische Nachwirkung“ (der grösseren Kraft) bezeichneten Erscheinung geht also hervor, dass der Zustand des permanenten Momentes, wie er aus der Wirkung der grossen Kraft P folgt, die temporäre Drehung der Molecularmagnete durch eine kleinere Kraft begünstigt, dass aber dann die wiederholte Wirkung der kleineren Kraft wieder einen Zustand geringerer Inductionsfähigkeit herbeiführt. Nach Wirkung einer grösseren Kraft werden also die Molecularmagnete temporär relativ leichter, als nach einer kleineren Kraft aus ihren Gleichgewichtslagen herausgedreht.

Nun erfahren wir durch die vorliegenden Versuche, dass dies nicht nur für den elastischen, sondern auch für den permanenten Theil der Drehung gilt: Lässt man nach der grössten Kraft P eine kleinere Kraft p in gleicher oder entgegengesetzter Richtung wirken, so bringt dieselbe eine gewisse Aenderung in der Grösse von PM hervor, die sofort kleiner ausfällt, wenn auf P zuerst die neutrale Kraft gefolgt war.

Das Resultat dieser Betrachtung ist also: Eine kleinere Kraft, welche nach einer grösseren wirkt, bringt die Molecularmagnete in solche Gleichgewichtslagen, aus welchen sie weniger leicht, sowohl temporär als permanent, herausgedreht werden können.

Man wird nun geneigt sein anzunehmen, dass die Aenderung des temporären und die des permanenten Momentes bei der Wirkung kleinerer Kräfte in einem gewissen ursächlichen Zusammenhange stehen. Wenn z. B. nach Kraft P zuerst die neutrale und dann eine beliebige Kraft p ange-

wandt wird, so ist das temporäre Moment bei der letzteren sogleich kleiner, als wenn die neutrale Kraft nicht eingeschaltet war, und darin könnte dann die geringere Aenderung des permanenten Momentes durch p ihren Grund haben. Diese Erklärung hält aber nicht Stich für alle Kräfte p , welche zwischen der neutralen und derjenigen, welche PM am meisten vermindert, oder zwischen P und derjenigen, die PM am meisten vergrössert, liegen: denn bei diesen wächst die Aenderung des PM , wenn die Kraft, also auch TM abnimmt.

Sind also die Aenderungen des PM nicht durch die des TM bedingt, so wäre nun umgekehrt denkbar, dass die Aenderung des PM das Primäre, die des TM das Secundäre ist. Bei wiederholter Wirkung einer kleineren Kraft p z. B. nimmt PM je nach der Grösse von p entweder ab oder zu, TM aber ab. Nun habe ich früher (2. Abhandlung) gefunden, dass das von einer Kraft inducirte temporäre Moment von dem bestehenden permanenten Moment abhängt, nämlich mit diesem zuerst wächst und später wieder abnimmt. Es wäre deshalb möglich, dass die Abnahme des TM eine Folge der Aenderung des PM ist. Mit dieser Annahme lässt sich aber wohl kaum die Thatsache vereinigen, dass gerade sehr kleinen Aenderungen von PM (in der Nähe der neutralen Kraft) besonders grosse Aenderungen von TM entsprachen.

Ich halte es deshalb für ausgeschlossen, dass die Aenderung des TM durch die Aenderung der Grösse von PM bedingt sein könne. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass kleinere Kräfte nach grösseren wirkend im allgemeinen zwar die Grösse, aber auch den Zustand des PM modificiren, und dass gerade infolge des letzteren Einflusses auch die Grösse von TM eine Aenderung erleidet.

Nur eine einzige Kraft änderte nicht die Grösse, sondern nur den Zustand von PM . Es ist bemerkenswerth, dass diese als neutrale bezeichnete Kraft bei der verschiedensten Grösse von PM den gleichen Werth besass.

Es bleibt nun noch übrig zu fragen, ob sich auf Grund der Theorie der drehbaren Molecularmagnete eine Anschauung von der Art und Weise einer solchen Zustandsänderung gewinnen lässt. Dieselbe kann nur darin bestehen, dass sich die Molecularmagnete permanent anders gruppiren, und zwar

derart, dass sie temporär und permanent weniger leicht verdreht werden können. Vielleicht darf man sich nun diese neue Anordnung in einfachster Weise so vorstellen, dass die *Axen* der Molecularmagnete durch kleinere Kräfte einander mehr und mehr parallel gestellt werden.

Geschieht dies in der Weise, dass diejenigen, welche der Richtung der Kraft am meisten genähert sind, etwas zurückgehen, während die mit grösserem Neigungswinkel gegen die Richtung der Kraft etwas vorangehen, so lässt sich zunächst die Thatsache erklären, dass die grössten unter den Kräften p das PM vergrössern, die kleineren aber es verringern.

Denn man braucht nur noch die Annahme zu machen, dass mit von P an abnehmendem p die Wirkung auf die Molecularmagnete, welche mit der Krafrichtung einen grösseren Winkel bilden, rascher zunimmt, und später bei der Annäherung von p an die Null langsamer abnimmt, als die Wirkung auf diejenigen, welche kleinere Winkel mit der Krafrichtung einschliessen. Dieser Annahme gemäss sind in Fig. 7 die beiden gestrichelten Curven gezeichnet; die ausgezogene Curve stellt ihre Resultante dar und gibt den beobachteten Verlauf der Aenderung des PM durch kleinere Kräfte wieder.

Je öfter eine kleinere Kraft wirkt, desto mehr werden die *Axenrichtungen* einander genähert, und desto stabiler wird die Anordnung. Die grösste Stabilität erreichte man dadurch, dass man alle kleineren Kräfte in absteigender Reihe zur Wirkung brachte. Die Erklärung liegt darin, dass die grösseren unter ihnen vorzugsweise auf die weniger gedrehten, die kleineren auf die stärker gedrehten Molecularmagnete wirken, und somit eine besonders starke Annäherung an die Parallelstellung erzielt wird.

Auch die übrigen beobachteten Erscheinungen lassen sich unschwer aus obiger Hypothese erklären. Eine Entscheidung über ihre Berechtigung lässt sich vielleicht durch Versuche mit einem Aggregat kleiner Magnete ähnlich denen, welche kürzlich Hr. Ewing¹⁾ beschrieben hat, treffen.

Giessen, Math.-Phys. Cabinet, 13. Februar 1891.

1) J. A. Ewing, Phil. Mag. (5) 30. p. 205. 1890.

IV. Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen; von Hans Jahn.

(Der k. Acad. d. Wissensch. zu Berlin vorgelegt am 12. März 1891, für
die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

Die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Salzlösungen war, als ich die vorliegende Untersuchung begann, ausschliesslich unter physikalischen Gesichtspunkten studirt worden, während die etwa aufzufindenden stoechiometrischen Beziehungen ganz in den Hintergrund traten. Während ich mit meinen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Perkin über einige Salze des Ammoniak und substituirtter Ammoniake. Eine kurze Notiz ferner in der Revue générale des sciences, setzte mich davon in Kenntniss, dass Perkin mit einer ausgedehnten Untersuchung über Salzlösungen beschäftigt ist. Dadurch wurde ich veranlasst, meine Versuche, die sich nur mit den Salzen diamagnetischer Metalle beschäftigt hatten, zu einem vorläufigen Abschluss zu bringen, um nicht mit dem englischen Forscher zu collidiren.

Zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene bediente ich mich eines grossen von Schmidt und Haensch gebauten Polarisationsapparates, den Hr. Prof. Landolt mit grösster Bereitwilligkeit zu meiner Verfügung stellte. Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle ihm dafür meinen wärmsten Dank abzustatten. Der Apparat war ein Laurent'scher Halbschattenapparat, dessen optisches System, um jede Verrückung zu verhindern, in einen Marmorblock eingelassen war. Der Theilkreis gestattete die Ablesung ganzer Minuten. Zwischen den beiden Nicol'schen Prismen des Apparates befand sich eine aus übersponnenem

Kupferdraht gewickelte Spirale von 6360 Windungen, deren Widerstand 23 S.-E. betrug. In der Axe dieser Spirale lag ein weites Glasrohr, welches das 80 cm lange, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Polarisationsrohr centrisch umschloss. Es war so für eine genügende Luftkühlung gesorgt, wenigstens habe ich nie irgend welche Störungen der Ablesungen durch Schlierenbildung infolge ungleichförmiger Erwärmung der Flüssigkeit durch die von dem Strom durchflossene Spirale u. dgl. m. erfahren. Die Beobachtungen beziehen sich alle auf das gelbe Licht der Natriumflamme, das ich nach dem Vorschlage von E. v. Fleischl nicht durch Kochsalz, sondern durch Natriumbromid herstellte. Dieses Salz liefert Flammen von weit grösserer Lichtstärke, was bei der Länge der von mir verwendeten Flüssigkeitsschicht die Beobachtungen wesentlich erleichterte. Die Intensität des die Spirale durchfliessenden Stromes wurde mit Hilfe eines Silbervoltameters bestimmt, und zwar benützte ich zur Berechnung derselben das von F. und W. Kohlrausch ermittelte electrochemische Aequivalent des Silbers. Um die Beobachtungen von der nicht ganz unveränderlichen Nulllage des Polarisationsapparates unabhängig zu machen, wurde die Richtung des Stromes mittelst einer hinter dem Voltameter eingeschalteten Quecksilberwippe in bestimmten Intervallen umgedreht. Für die so gewonnenen Beobachtungen zu beiden Seiten der Nulllage wurde mit Hilfe der Simpson'schen Regel der Mittelwerth berechnet. Es war das nothwendig, da während der Dauer des Stromschlusses, die ja nach Umständen 15 oder 20 Minuten betrug, sich fortwährend kleine Schwankungen der Stromintensität, mithin auch der Drehung beobachten liessen. Als Stromquelle fungirten zwölf Bunsen'sche Becher. Eigene Versuche erwiesen, dass die von dem leeren Rohre unter dem Einfluss des Stromes hervorgerufene Drehung der Polarisationssebene unmessbar klein war.

Die Temperatur, bei welcher die Beobachtungen ausgeführt wurden, schwankte innerhalb enger Grenzen um 20° C. Uebrigens ist der Einfluss der Temperatur auf die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene, wie Perkin hervorgehoben hat, ein geringfügiger.

Abhängigkeit der Drehung von der Stromintensität, Ableitbarkeit der specifischen Drehung einer Substanz aus der Drehung ihrer Lösungen.

Schon G. Wiedemann hat gefunden, dass die Drehung der Polarisationssebene der Intensität des die Spirale durchfließenden Stromes direct proportional ist. Meine Beobachtungen haben dieses Gesetz ausnahmslos bestätigt.

In den nachfolgenden Tabellen ist unter J die in Ampères ausgedrückte Stromintensität tabellirt, D gibt die beobachtete Drehung in Winkelminuten und w den Quotienten D/J , also die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung. Unter d ist die bei 20° C. bestimmte Dichte der betreffenden Flüssigkeiten verzeichnet und zwar ist dieselbe auf die Dichte des Wassers bei der gleichen Temperatur als Einheit bezogen. S endlich bezeichnet die auf die specifische Drehung des Wassers als Einheit bezogene specifische Drehung der betreffenden Substanz also den Quotienten:

$$\frac{w d_1}{w_1 d} = \frac{w}{w_1 d},$$

da $d_1 = 1$ zu setzen ist.

Es war zunächst eine für die von mir geplante Untersuchung wichtige Vorfrage zu lösen, mit welchem Grad von Annäherung nämlich sich aus der specifischen Drehung einer Lösung die specifische Drehung der gelösten Substanz ableiten lässt. Es liegen allerdings zahlreiche Versuche über diesen Gegenstand vor, die es wahrscheinlich machen, dass die Drehung der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Menge der gelösten Substanz proportional ist. Allein abgesehen von den nicht immer geringen Abweichungen, welche diese älteren Versuche ergeben haben, war namentlich die Frage noch nicht gründlich untersucht worden, ob die so abgeleitete specifische Drehung eine der betreffenden Substanz eigenthümliche Constante ist, namentlich ob die chemische Natur des Lösungsmittels keinen Einfluss auf die specifische Drehung der Substanz ausübt.

Versuche von Quincke, die die Constanz der specifischen Drehung zweifelhaft machen, liessen mir eine erneute Untersuchung dieser Frage sehr wünschenswerth erscheinen. Ich schlug bei diesen Versuchen den Weg ein, den bereits

Landolt für die Lösung dieser Frage bezüglich der mit natürlicher optischer Activität begabten Körper betreten hatte.

Es wurde zunächst für eine Reihe flüssiger Verbindungen von möglichster Reinheit die specifische Drehung bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d	S
Wasser . . .	0,5658	56,3	99,50	1	1
	0,4955	49,4	99,69		
	0,5499	55,1	100,20		
	0,4752	47,65	100,30		
	0,5170	51,55	99,71		
		Mittel	99,88		
Methylalkohol .	0,7205	51,00	70,78	0,79353	0,8923
	0,7633	53,49	70,51		
	0,7310	52,01	71,15		
		Mittel	70,81		
Aethylalkohol .	0,70095	59,33	84,64	0,79149	1,0710
	0,7119	60,15	84,49		
	0,6975	59,42	85,19		
		Mittel	84,77		
Aceton	0,7884	67,24	85,28	0,79617	1,0663
	0,7657	65,20	85,15		
	0,7621	64,22	84,27		
		Mittel	84,90		
Benzol	0,71805	159,85	222,62	0,88008	2,5443
	0,7456	167,08	224,10		
	0,6986	157,20	225,03		
		Mittel	223,92		
Toluol	0,6120	125,25	204,65	0,86687	2,3528
	0,7716	157,31	203,90		
	0,7278	148,00	203,33		
		Mittel	203,96		
Xylol	0,6903	129,92	188,20	0,86645	2,1788
	0,7863	148,49	188,84		
	0,7586	142,72	189,30		
		Mittel	188,78		

Diese Versuchsdaten erweisen die vollständige Richtigkeit des eingangs erwähnten Satzes von G. Wiedemann, dass die Drehung der Polarisationssebene der Intensität des die Spirale durchfließenden Stromes proportional sei.

Von den untersuchten Substanzen wurden nun abgewogene Mengen miteinander gemischt und die durch die so erhaltenen Lösungen hervorgerufene Drehung aufs neue ermittelt.

Tabelle II.

Substanzen	Menge der in der Volumeneinheit der Mischungen enthaltenen Substanzen	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d
Aceton + Wasser	0,19985 g C_3H_6O	0,7525	73,64	97,86	0,97824
	0,77339 „ H_2O	0,7322	70,80	97,52	
			Mittel	97,69	
Aceton + Alkohol	0,28175 g C_3H_6O	0,7063	60,9	86,22	0,7936
	0,56185 „ C_2H_5O	0,6981	60,45	86,60	
		0,6977	59,75	85,64	
			Mittel	86,15	
Aceton + Benzol	0,24828 g C_6H_6	0,7520	135,05	179,58	0,85435
	0,60607 „ C_6H_6	0,7318	130,49	178,32	
			Mittel	178,95	
Benzol + Alkohol	0,28079 g C_6H_6	0,5941	76,82	129,30	0,82017
	0,53938 „ C_2H_5O	0,7462	94,80	127,04	
		0,7128	91,11	127,82	
		0,7179	92,04	128,20	
			Mittel	128,09	
Benzol + Methyl- alkohol	0,26172 g C_6H_6	0,6939	80,00	115,29	0,81958
	0,55786 „ CH_3O	0,6942	79,41	114,40	
		0,7007	80,35	114,70	
			Mittel	114,79	
Toluol + Alkohol	0,30851 g C_7H_8	0,7393	93,70	126,73	0,81904
	0,51553 „ C_2H_5O	0,7572	94,02	124,17	
		0,7392	92,95	126,52	
			Mittel	125,82	
Xylol + Alkohol	0,24867 g C_8H_{10}	0,7260	82,65	113,84	0,81281
	0,56914 „ C_2H_5O	0,7381	84,45	114,41	
		0,7639	87,30	114,30	
			Mittel	114,18	

Berechnet man unter der Voraussetzung, dass die Drehung der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge des gelösten Körpers proportional sei, die spezifische Drehung des Aceton, des Benzol, des Toluol und des Xylol aus der Drehung ihrer Lösungen, so erhält man:

Aceton

in Wasser gelöst . .	1,0188
„ Alkohol „ . .	1,1208
„ Benzol „ . .	0,9892
Mittel	1,0428

Die spezifische Drehung des reinen Aceton beträgt nach den früher mitgetheilten Messungen:

1,0663.

Ebenso erhält man auch für die spezifische Drehung des Benzol:

in Alkohol gelöst . .	2,5044
„ Methylalkohol gelöst	2,4840
Mittel	2,4942

während die Drehung der reinen Substanz zu

2,5443

bestimmt wurde.

Für das in Alkohol gelöste Toluol ergibt sich die spezifische Drehung zu:

2,3265,

während für das reine Toluol

2,3528

gefunden wurde.

Für das Xylol endlich berechnet sich die spezifische Drehung aus der Drehung der alkoholischen Lösung zu:

2,1844

also in sehr guter Uebereinstimmung mit dem für die reine Substanz gefundenen Werthe:

2,1788.

Diese Versuche lehren also, dass sich die spezifische Drehung einer gelösten Substanz aus der Drehung ihrer Lösungen in der That mit grosser Annäherung berechnen lässt, und zwar ist die so ermittelte Drehung von der chemischen Natur des angewendeten Lösungsmittels vollkommen unabhängig, wie aus der befriedigenden Uebereinstimmung der verschiedenen für Aceton und Benzol erhaltenen Werthe hervorgeht. Die geringen Abweichungen, die sich ergeben haben, müssen Versuchsfehlern zugeschrieben werden. Der Theilkreis des von mir benutzten Polarisationsapparates gestattete nur die Ablesung ganzer Winkelminuten, sodass ein Ablesungsfehler von einer Minute schwer zu vermeiden war. Rechnet man hierzu die unvermeidlichen Versuchsfehler in

der Bestimmung der Stromintensität, sowie in der Dichte, die alle in das Endresultat eingehen, so glaube ich die Sicherheit der von mir gemessenen Drehungen nicht weiter als auf 1—2 Winkelminuten verbürgen zu können. Grösser sind nun aber für die untersuchten Flüssigkeiten die Abweichungen nicht zwischen den beobachteten und den unter Zugrundelegung der für die reinen Substanzen ermittelten Werthe für die Mischungen berechneten Drehungen:

	Drehung	
	beob.	berechn.
Aceton in Wasser	97,69	98,65
„ „ Alkohol	86,15	84,89
„ „ Benzol	178,95	180,87
Benzol in Alkohol	128,09	129,21
„ „ Methylalkohol . .	114,79	116,37
Toluol in Alkohol	125,82	126,62
Xylol in Alkohol	114,18	114,04

Electromagnetische Drehung der Polarisationsene in Salzlösungen.

Nach Erledigung dieser Vorfrage wurde die Drehung für eine Reihe von Salzlösungen ermittelt und die spezifische Drehung der gelösten Substanz unter Zugrundelegung des durch die früheren Versuche bewiesenen Satzes berechnet. Die Concentration der Salzlösungen wurde durch Mischung gewogener Mengen der sorgfältig getrockneten Salze mit gewogenen Wassermengen bestimmt. Bei Salzen, die wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften schwer einzuwägen waren, oder die wie das Lithiumchlorid nicht ohne Zersetzung entwässert werden können, wenn man nicht ganz besondere Vorichtsmaassregeln anwendet, wurden beliebige Lösungen hergestellt, deren Concentration man durch geeignete analytische Bestimmungen ermittelte.

Die für die Salzlösungen ermittelten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher sämtliche Bezeichnungen dieselbe Bedeutung haben wie in den früheren Tabellen bis auf S, welches die spezifische Drehung der gelösten Salze bezeichnet.

Tabelle III.

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
HCl I	1,0840	0,072 74 g HCl	0,6461 0,6154 0,6809	73,11 69,18 74,56	113,18 112,42 112,82	2,2922
				Mittel	112,80	
II	1,0175	0,086 87 g HCl	0,5846 0,5597 0,5122	57,10 59,22 54,82	106,81 105,80 107,02	
				Mittel	106,54	2,3170
					Mittel	2,3046
LiCl I	1,0637	0,110 68 g LiCl	0,6489 0,6617 0,6786	76,25 77,43 79,34	117,51 117,01 116,92	1,9740
				Mittel	117,15	
II	1,0333	0,056 017 g LiCl	0,5749 0,6450 0,6475	62,44 70,40 69,87	108,60 109,15 107,91	
				Mittel	108,55	1,9320
					Mittel	1,9590
Li ₂ SO ₄ I	1,1781	0,231 55 g Li ₂ SO ₄	0,8874 0,8210	40,25 33,25	103,90 103,58	0,89234
				Mittel	103,74	
II	1,0961	0,119 46 g Li ₂ SO ₄	0,5496 0,5768 0,5589	56,10 58,70 56,82	102,07 101,77 101,66	
				Mittel	101,83	0,84874
					Mittel	0,87054
NaCl I	1,0835	0,124 64 g NaCl	0,6037 0,6128 0,5828	70,47 70,97 67,20	116,74 115,81 115,31	1,6097
				Mittel	115,95	
II	1,0436	0,063 69 g NaCl	0,5405 0,5134 0,6182 0,5953	58,65 56,05 67,50 64,35	108,52 109,17 109,18 108,11	
				Mittel	108,74	1,6877
					Mittel	1,6487
NaBr I	1,1370	0,182 11 g NaBr	0,5943 0,5928 0,5418	73,64 74,18 67,40	124,68 125,13 124,40	1,6062
				Mittel	124,74	
II	1,0843	0,111 33 g NaBr	0,5844 0,5523 0,5763	61,05 64,12 66,37	114,24 116,10 115,16	
				Mittel	115,17	1,6054
					Mittel	1,6058

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	s
NaJ I	1,1959	0,259 80 g NaJ	0,3981 0,3872	60,45 57,99	151,83 149,77	2,2013
II	1,1210	0,160 02 g NaJ	0,5670 0,5584 0,5423	Mittel 74,92	150,80	
				74,92	132,14	
				73,71	132,00	
				71,52	131,88	
				Mittel 71,52	131,88	
NaNO ₃	1,1130	0,176 96 g NaNO ₃	0,6513 0,6713 0,5530 0,6497 0,5733 0,5792	64,35 66,65 54,70 63,90 56 50 57,25	98,81 99,05 98,92 98,36 98,55 98,84	2,2423
				Mittel 64,35	98,81	
				66,65	99,05	
				54,70	98,92	
				63,90	98,36	
				56 50	98,55	
				57,25	98,84	
Na ₂ SO ₄	1,0679	0,078 15 g Na ₂ SO ₄	0,6958 0,6839 0,7344 0,5889 0,6561	Mittel 71,5	98,75	0,29023
				71,5	102,76	
				69,9	102,21	
				74,9	101,98	
				60,87	103,35	
				66,45	101,91	
				Mittel 66,45	101,91	
Na ₂ CO ₃ I	1,1025	0,116 24 g Na ₂ CO ₃	0,5695 0,5641 0,5955 0,5693	60,5 59,45 62,80 60,50	105,88 105,40 105,47 106,27	0,4435
				Mittel 60,5	105,88	
				59,45	105,40	
				62,80	105,47	
				60,50	106,27	
II	1,0581	0,058 885 g Na ₂ CO ₃	0,5353 0,5283 0,4590 0,4780	Mittel 55,62	105,75	0,61236
				55,62	103,90	
				54,00	102,21	
				48,05	104,70	
				48,88	102,68	
KCl I	1,0750	0,125 05 g KCl	0,6563 0,6360 0,5074 0,6006	Mittel 72,80	110,92	1,3495
				72,80	111,96	
				57,25	112,84	
				67,12	111,76	
				Mittel 67,12	111,76	
II	1,0312	0,051 88 g KCl	0,3980 0,5881 0,5499	41,45 62,19 57,95	104,18 105,76 105,40	1,3853
				Mittel 41,45	104,18	
				62,19	105,76	
				57,95	105,40	
				Mittel 57,95	105,40	
KBr I	1,1443	0,206 71 g KBr	0,5185 0,5490 0,5356	Mittel 63,88	122,24	1,4160
				63,88	123,60	
				66,01	123,25	
				Mittel 66,01	123,25	
				63,88	122,24	

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
KBr II	1,0694	0,128 59 g KBr	0,6898 0,6157 0,5947	72,84 70,61 67,99	113,85 114,68 114,32	Mittel 1,4158 Mittel 1,4157
KJ I	1,2400	0,334 07 g KJ	0,4822 0,4575 0,5210	76,58 72,92 82,50	158,81 159,47 158,86	Mittel 158,88
II	1,1264	0,175 85 g KJ	0,4535 0,3659 0,3973	59,54 48,30 51,95	131,30 132,00 130,74	Mittel 131,05
K ₂ SO ₄	1,0492	0,063 467 g K ₂ SO ₄	0,4533 0,4905 0,5321 0,5532	45,63 49,48 53,70 56,00	100,66 100,87 100,92 101,23	Mittel 100,92
KNO ₃	1,0652	0,107 61 g KNO ₃	0,4736 0,3906 0,4412 0,3307	48,08 38,67 43,16 32,51	100,45 99,00 97,83 98,30	Mittel 98,35
K ₂ CO ₃	1,1926	0,243 04 g K ₂ CO ₃	0,4804 0,5550 0,5553	50,90 58,82 59,20	105,95 106,00 106,62	Mittel 106,19
BeSO ₄ I	1,1808	0,239 06 g BeSO ₄	0,6852 0,6321 0,5836	69,11 64,57 58,64	100,87 102,15 100,48	Mittel 101,17
II	1,0956	0,123 40 g BeSO ₄	0,6985 0,6775 0,6123 0,6952	70,90 68,01 61,34 70,15	101,50 100,38 100,18 100,91	Mittel 100,74
CaCl ₂ I	1,1522	0,199 12 g CaCl ₂	0,6596 0,6957 0,6733	81,86 87,89 83,82	124,11 126,33 124,48	Mittel 124,97
II	1,0850	0,108 50 g CaCl ₂	0,7514 0,7614 0,7446	85,85 86,81 85,25	114,25 114,02 114,50	Mittel 114,26
						Mittel 1,5104

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CaBr ₂ I	1,2512	0,8094 g CaBr ₂	0,6618 0,6928 0,6906	94,09 98,55 98,95	142,18 142,24 143,33	
				Mittel	142,58	1,5643
II	1,1357	0,1651 g CaBr ₂	0,6851 0,6981	84,87 85,45	123,87 123,80	
				Mittel	123,59	1,6064
					Mittel	1,5854
SrCl ₂ I	1,1940	0,28484 g SrCl ₂	0,7185 0,7857 0,7438	87,32 96,46 90,52	121,52 122,76 121,77	
				Mittel	122,02	1,1116
II	1,0895	0,10621 g SrCl ₂	0,8288 0,8010 0,7707	91,71 88,00 85,22	110,66 109,86 110,57	
				Mittel	110,36	1,0823
					Mittel	1,0969
SrBr ₂ I	1,2922	0,34994 g SrBr ₂	0,7872 0,7772 0,7938	110,50 109,46 111,70	140,37 140,85 140,81	
				Mittel	140,68	1,3273
II	1,1436	0,17003 g SrBr ₂	0,7447 0,8068 0,7906	89,48 96,35 94,70	120,10 119,50 119,78	
				Mittel	119,79	1,3192
					Mittel	1,3233
BaCl ₂ I	1,2919	0,34613 g BaCl ₂	0,7782 0,7676 0,7537	99,19 97,47 96,15	127,46 126,97 127,56	
				Mittel	127,33	0,94625
II	1,1357	0,15818 g BaCl ₂	0,7539 0,7634 0,7380	85,37 85,18 82,77	113,23 111,60 112,92	
				Mittel	112,58	0,93740
					Mittel	0,94183
BaBr ₂ I	1,5425	0,64253 g BaBr ₂	0,6093 0,7199 0,7547	99,00 116,27 122,60	162,47 161,50 162,44	
				Mittel	162,13	1,1226
II	1,2876	0,34283 g BaBr ₂	0,7114 0,7312 0,7556	94,65 97,26 100,47	133,05 133,02 132,96	
				Mittel	133,01	1,1240
					Mittel	1,1233

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$\omega = \frac{D}{J}$	S
MnCl_2 I	1,1985	0,25155 g MnCl_2	0,8328	104,72	125,81	1,2381
			0,8203	103,54	126,22	
			0,8891	105,30	125,50	
			Mittel	125,84		
II	1,0894	0,11060 g MnCl_2	0,7938	89,17	112,41	1,3227
			0,8148	92,27	113,25	
			0,8170	92,24	112,90	
			Mittel	112,85		
MnSO_4 I	1,2460	0,27704 g MnSO_4	0,7767	81,48	104,90	0,27663
			0,7615	79,52	104,48	
			0,7557	78,85	104,34	
			Mittel	104,56		
II	1,1434	0,15742 g MnSO_4	0,8248	84,39	102,32	0,26820
			0,8003	82,87	103,54	
			0,8288	85,04	102,61	
			Mittel	102,82		
CdCl_2 I	1,3200	0,37647 g CdCl_2	0,6623	92,97	140,37	1,1862
			0,6828	96,00	140,60	
			0,7036	96,78	137,47	
			Mittel	139,48		
II	1,2776	0,50086 g CdCl_2	0,6029	80,58	133,66	1,1494
			0,6230	84,70	135,90	
			0,6526	87,90	134,70	
			Mittel	134,77		
III	1,1751	0,29555 g CdCl_2	0,7294	88,85	121,82	1,1146
			0,7028	84,42	120,12	
			0,6466	78,09	120,74	
			Mittel	120,90		
IV	1,1550	0,19542 g CdCl_2	0,6574	78,30	119,10	1,1637
			0,7308	85,90	117,54	
			0,6410	75,94	118,47	
			Mittel	118,70		
CdBr_2 I	1,3312	0,39350 g CdBr_2	0,6319	92,02	145,63	1,1535
			0,6463	93,95	145,37	
			0,6072	87,03	143,32	
			Mittel	144,77		
II	1,1628	0,19181 g CdBr_2	0,6907	88,71	121,20	1,2960
			0,6888	85,79	124,54	
			0,7008	84,87	121,11	
			Mittel	122,28		
					Mittel	1,3044

(Fortsetzung der Tabelle II.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$\alpha = \frac{D}{J}$	S
CdJ ₂ I	1,5181	0,63526 g CdJ ₂	0,6650	146,08	219,67	2,0781
			0,7570	166,18	219,52	
			0,7524	166,11	220,76	
				Mittel	219,98	
II	1,2791	0,34102 g CdJ ₂	0,6287	101,73	162,20	2,0002
			0,6762	109,51	161,94	
			0,7184	116,84	161,98	
				Mittel	162,02	
III	1,1541	0,18744 g CdJ ₂	0,6571	87,4	133,00	1,9667
			0,6858	91,65	133,65	
			0,6604	88,46	133,95	
				Mittel	133,53	
				Mittel		2,0133
CdSO ₄ I	1,1781	0,22114 g CdSO ₄	0,5061	58,49	105,70	0,42163
			0,6895	72,18	105,33	
			0,6065	68,09	104,02	
				Mittel	105,02	
II	1,0908	0,11298 g CdSO ₄	0,6862	71,06	103,55	0,47334
			0,6548	67,90	103,70	
			0,6608	67,49	102,13	
				Mittel	103,13	
						Mittel 0,44749

Die in der vorstehenden Tabelle niedergelegten Versuchsdaten erweisen nicht allein aufs Neue die Proportionalität der Drehung mit der Intensität des die Magnetisirungsspirale durchfliessenden Stromes, sondern sie erhärten auch den bereits von Verdet aufgestellten Satz, dass auch für Salzlösungen die Drehung der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge proportional ist. Dieser Satz ist in neuerer Zeit von Quincke in Zweifel gezogen worden. Nun zeigen sich ja allerdings bei einigen Salzen Abweichungen, und zwar die grösste bei dem Manganchlorid, für welches sich die spezifische Drehung aus der concentrirten Lösung zu 1,2381, aus der verdünnten Lösung dagegen zu 1,3227 ergibt. Allein diese Abweichung liegt innerhalb der Grenzen, welche der Genauigkeit meiner Messungen gesteckt waren. Unter Zugrundelegung der aus der Drehung der verdünnteren Lösung hergeleiteten spezifischen Drehung des gelösten Manganchlorides würde sich die Drehung der concentrirteren

Lösung zu 127,97 Min. berechnen, während 125,84 Min. beobachtet wurden. Diese Abweichung von beiläufig 2 Min. war aber gerade bei der Lösung des Manganchlorides um so schwerer zu vermeiden, als die genaue Einstellung des Polarisationsapparates durch die stark rothe Färbung der zwischen den beiden Nicols befindlichen Flüssigkeitsschicht besonders erschwert war.

Durch Multiplication der specifischen Drehungen der einzelnen Salze mit dem betreffenden Moleculargewicht erhält man die molecularen Drehungen der Salze. Um nicht mit zu grossen Zahlen zu thun zu haben, habe ich dieselben nach dem Vorgange von Perkin auf die moleculare Drehung des Wassers als Einheit bezogen. Die so erhaltenen Werthe sind:

Chloride	Bromide
Chlorwasserstoff . 4,67	Bromnatrium . 9,19
Chlorlithium . . 4,61	Bromkalium . . 9,36
Chlornatrium . . 5,36	Bromcalcium . 17,605 = $2 \times 8,803$
Chlorkalium . . 5,66	Bromstrontium . 18,163 = $2 \times 9,082$
Chlorcalcium . . 9,39 = $2 \times 4,695$	Brombarium . 18,54 = $2 \times 9,27$
Chlorstrontium . 9,71 = $2 \times 4,855$	Bromcadmium . 19,70 = $2 \times 9,85$
Chlorbarium . . 10,094 = $2 \times 5,047$	
Chlorcadmium . 11,78 = $2 \times 5,89$	Jodide
Chlormangan . . 9,04 = $2 \times 4,52$	Jodnatrium . . 18,46
	Jodkalium . . 18,95
	Jodcadmium . 40,89 = $2 \times 20,445$
Sulfate	Nitrate
Lithiumsulfat . . 2,27	Natriumnitrat . 1,37
Natriumsulfat . . 3,54	Kaliumnitrat . 1,35
Kaliumsulfat . . 3,57	
Berylliumsulfat . 1,83	Carbonate
Cadmiumsulfat . . 5,17	Natriumcarbonat 3,53
Mangansulfat . . 2,28	Kaliumcarbonat 3,55

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass für die Chloride, die Bromide, die Jodide, die Nitrate und die Carbonate der verschiedenen Metalle die von äquivalenten Mengen der Salze hervorgerufenen Drehungen angenähert gleich gross sind. Ferner ergiebt sich die Drehung der Bromide angenähert doppelt so gross und die der Jodide angenähert viermal so gross, als die Drehung der Chloride. Für die Sulfate weichen die einzelnen Werthe nicht unbedeutend voneinander ab.

Untersucht man die Werthe der molecularen Drehungen der einzelnen Salze mit gleichen electropositiven, aber ver-

schiedenen electronegativen Bestandtheilen etwas genauer, so ergibt sich, dass dieselben um constante Differenzen voneinander abweichen: die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene gehört also zu den additiven Eigenschaften der gelösten Salze. Dieses Resultat konnte auf Grund der bisherigen Untersuchungen von Perkin wohl von vornherein erwartet werden.

Die Werthe der besagten Differenzen sind:

$\text{NaBr} - \text{NaCl} = 3,88$	$\text{NaJ} - \text{NaCl} = 13,10$	$\text{LiCl} - \frac{1}{2}\text{Li}_2\text{SO}_4 = 3,475$
$\text{KBr} - \text{KCl} = 3,70$	$\text{KJ} - \text{KCl} = 13,29$	$\text{NaCl} - \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3,59$
$\frac{1}{2}\text{CaBr}_2 - \frac{1}{2}\text{CaCl}_2 = 4,108$	$\frac{1}{2}\text{CdJ}_2 - \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 = 14,555$	$\text{KCl} - \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4 = 3,875$
$\frac{1}{2}\text{SrBr}_2 - \frac{1}{2}\text{SrCl}_2 = 4,227$	$\text{NaCl} - \text{NaNO}_3 = 3,99$	$\frac{1}{2}\text{MnCl}_2 - \frac{1}{2}\text{MnSO}_4 = 3,28$
$\frac{1}{2}\text{BaBr}_2 - \frac{1}{2}\text{BaCl}_2 = 3,80$	$\text{KCl} - \text{KNO}_3 = 4,31$	$\frac{1}{2}\text{CdCl}_2 - \frac{1}{2}\text{CdSO}_4 = 3,305$
$\frac{1}{2}\text{CdBr}_2 - \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 = 3,96$	$\text{NaCl} - \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3 = 3,595$	
	$\text{KCl} - \frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3 = 3,885$	

Bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in flüssigen organischen Verbindungen ist Perkin zu ganz analogen Resultaten geführt worden. Auffallend ist nur, dass die Differenzen Submultipla derjenigen sind, die Perkin und ich für anorganische Verbindungen gefunden haben. Ich habe selber bei Gelegenheit alsbald näher zu besprechender Versuche die moleculare Drehung einiger flüssiger Verbindungen bestimmt und bin dabei zu ganz denselben Resultaten geführt worden wie Perkin. So ergab sich die moleculare Drehung von:

	Perkin	Jahn
Aethylenbromid	9,700	9,730
Aethylenchlorid	5,485	5,408
$\Delta = 4,215$		4,322
$= 2 \times 2,108$		$= 2 \times 2,161$
Bromoform	11,626	11,588
Chloroform	5,559	5,559
$\Delta = 6,067$		5,979
$= 3 \times 2,022$		$= 3 \times 1,993$

Die Differenz ist also für ein Atom der in den Verbindungen enthaltenen Halogene nur die Hälfte derjenigen, welche sich bei den anorganischen Verbindungen ergeben hat. Für die Differenz zwischen dem Chlorid und dem Nitrat desselben Radicales ergab sich:

Amylchlorid . . 7,149 (7,168 nach Perkin)

Amylnitrat . . 6,185

$$d = 0,964$$

Hier beträgt die Differenz also nur den vierten Theil derjenigen, die sich oben für die Chloride und die Nitrate des Natrium, resp. des Kalium ergeben hatten.

Der Gedanke lag nahe, dass bei diesen Erscheinungen der Zustand der electrolytischen Dissociation eine Rolle spiele, in dem sich die gelösten Salze befinden, und Ostwald hat auch dadurch die Abweichungen zu erklären versucht. Dieser Frage etwas näher zu treten, schien mir nicht ohne Interesse zu sein.

Raoult hat für eine Reihe von Salzen nachgewiesen, dass ihren alkoholischen Lösungen die normale Dampfdruckerniedrigung zukommt, dass sie also innerhalb dieser Lösungen nicht oder doch wenigstens nur in sehr viel geringerem Grade electrolytisch dissociirt sein können, als in ihren wässerigen Lösungen. Hat nun der Dissociationszustand wirklich einen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Salze, so mussten dieselben in ihren alkoholischen Lösungen jedenfalls ein anderes Drehungsvermögen zeigen, als oben für die Lösungen in Wasser gefunden ist. Für diese Versuche eigneten sich besonders die drei Halogenverbindungen des Cadmium, da sie sich ohne Zersetzung entwässern lassen und auch relativ leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Meine Versuche mit alkoholischen Lösungen ergaben:

Tabelle IV.

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
SrCl ₂ I	0,82881	0,02087 g SrCl ₂	0,7429	66,01	88,86	1,0018
			0,7276	64,67	88,88	
			0,7218	63,57	88,18	
				Mittel	88,62	
II	0,83266	0,02282 g SrCl ₂	0,6695	60,00	89,62	1,1340
			0,7112	68,57	89,88	
			0,7155	68,65	88,97	
				Mittel	89,32	
					Mittel	1,0677

(Fortsetzung der Tabelle IV.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CdCl_2	0,83168	0,03129 g CdCl_2	0,7255 0,6828	63,62 61,55	87,69 90,16	
CdBr_2 I	1,0464	0,27097 g CdBr_2	0,6988 0,6597 0,6804	Mittel 89,43 83,5 79,97 80,87	120,35 121,22 118,86	1,1856
II	0,94361	0,16088 g CdBr_2	0,7016 0,6874 0,6970	Mittel 120,14 74,23 73,04 67,80	105,80 106,26 106,43	1,3688
				Mittel 106,16		1,3880
CdJ_2 I	1,1007	0,3567 g CdJ_2	0,7068 0,7264 0,7330	106,85 107,49 110,60	151,16 147,98 150,90	
II	0,94898	0,1817 g CdJ_2	0,6776 0,7123 0,7297	Mittel 150,01 80,07 83,85 83,80	118,17 117,72 117,58	1,9716
				Mittel 117,82		1,9670
					Mittel 1,9693	

Vergleicht man die spezifischen Drehungen der in Alkohol gelösten Salze mit denen, die sich oben aus den wässrigen Lösungen ergeben hatten:

	In Wasser gelöst	In Alkohol gelöst
Chlorstrontium . . .	1,0969	1,0677
Chlorcadmium . . .	1,1535	1,1856
Bromcadmium . . .	1,3044	1,3784
Jodcadmium . . .	2,0133	1,9693

so wird man nicht Anstand nehmen, dieselben für identisch zu erklären.

Dieses Resultat steht nicht im Einklange mit Beobachtungen von Quincke, der eine Abhängigkeit des spezifischen Drehungsvermögens von der chemischen Natur des Lösungsmittels für das Chlorid und das Sulfat des Mangan constatirt hat, und zwar ergab sich die spezifische Drehung der genannten Salze etwas niedriger in der alkoholischen als in der wässrigen Lösung. Ich habe ähnliches für die Bromide des Calcium und des Strontium beobachtet.

Tabelle V.

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CaBr ₂ I	0,99838	0,20791 g CaBr ₂	0,6758	78,32	115,90	1,4924
			0,6733	77,98	115,82	
			0,6938	80,42	115,72	
				Mittel	115,88	
II	0,88606	0,09178 g CaBr ₂	0,6496	68,07	97,09	1,4752
			0,6698	66,47	99,00	
			0,6472	64,55	99,73	
				Mittel	98,61	
					Mittel	1,4893
SrBr ₂ I	0,96522	0,17356 g SrBr ₂	0,7913	88,75	105,84	1,2140
			0,7763	82,12	105,79	
			0,7823	82,90	105,96	
				Mittel	105,86	
II	0,88289	0,08905 g SrBr ₂	0,7118	67,80	95,25	1,1352
			0,7251	68,00	95,16	
			0,7355	69,85	94,97	
				Mittel	95,13	
					Mittel	1,1746

Hier hat es also den Anschein, als wenn eine Verminderung der specifischen Drehung eingetreten wäre, denn es ergibt sich:

	In Wasser gelöst	In Alkohol gelöst
Bromcalcium	1,5854	1,4838
Bromstrontium	1,3285	1,1746

Allein ich nehme doch Anstand, auf eine wirkliche Aenderung des Drehungsvermögens der betreffenden Salze aus diesen Versuchen zu schliessen. Die beiden fraglichen Salze sind nicht ohne partielle Zersetzung zu entwässern und ein Wassergehalt der Lösung muss die specifische Drehung des Salzes zu klein erscheinen lassen, da das gesammte Lösungsmittel als Alkohol in Rechnung gebracht wird, demselben also eine grössere specifische Drehung zugeschrieben wird, als es wirklich besitzt. Wie dem auch sei, so sind doch die Abweichungen auch bei den zuletzt angeführten Salzen viel zu gering, um einen nennenswerthen Einfluss des Dissociationszustandes der gelösten Salze auf ihr specifisches Drehungsvermögen annehmen zu können. Es liegt mir fern, aus

diesen Beobachtungen irgend eine Instanz gegen die Theorie der electrolytischen Dissociation herleiten zu wollen. So viel scheinen mir dieselben aber zu beweisen, dass die tiefgehenden Unterschiede, die von Perkin und mir bezüglich des Verhaltens der organischen Flüssigkeiten und der Salslösungen nachgewiesen sind, nicht allein dem electrolytischen Dissociationszustand der letzteren zugeschrieben werden können, da der Einfluss desselben auf die electromagnetische Drehung jedenfalls nur ein untergeordneter zu sein scheint.

Was den merkwürdigen Versuch von Perkin anbelangt, demzufolge die specifische Drehung von in Amyläther gelöstem Chlorwasserstoff nur halb so gross ist als die, welche sich aus der wässerigen Lösung dieser Säure ergibt, so wäre doch erst nachzuweisen, ob wirklich eine Lösung von Chlorwasserstoff in Amyläther vorlag, oder ob sich nicht der grösste Theil zu Amylchlorid und Amylalkohol umgesetzt hatte. Die Beobachtung von Silva, der zufolge bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigter Aethyläther reichliche Mengen von Aethyljodid liefert, scheint mir Zweifel an der Beweiskraft des Perkin'schen Versuches zu begründen.

Beziehungen zwischen der electromagnetischen Drehung und den Refractionsconstanten der betreffenden Flüssigkeiten.

Kurze Zeit, nachdem Faraday die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene entdeckt hatte, wies Airy darauf hin, dass man eine befriedigende mathematische Beschreibung der Erscheinungen gewinnt, wenn man zu den allgemeinen Bewegungsgleichungen einer in der Richtung der z-Axe sich fortpflanzenden ebenen Welle:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = A \frac{d^2\xi}{dz^2}, \quad \frac{d^2\eta}{dt^2} = A \frac{d^2\eta}{dz^2}$$

Differentialausdrücke addirt, die in Bezug auf die Zeit von ungerader, in Bezug auf das z aber von gerader Ordnung sind, also z. B.:

$$\begin{aligned} \frac{d^3\xi}{dt^3} &= A \frac{d^3\xi}{dz^3} + m \frac{d^3\eta}{dt dz^2}, \\ \frac{d^3\eta}{dt^3} &= A \frac{d^3\eta}{dz^3} - m \frac{d^3\xi}{dt dz^2}. \end{aligned}$$

„ m “ bezeichnet eine von der Zusammensetzung der betreffenden Substanz abhängige Grösse, die der mit der Richtung des Lichtstrahles coincidirenden Componente der auf die Flüssigkeit wirkenden magnetischen Kraft proportional sein muss. Von den verschiedenen Differentialgleichungen dieser Art, die man bilden kann, sind die soeben angeführten die wahrscheinlicheren, da, wie Maxwell und Rowland nachgewiesen haben, die Theorie der Molecularwirbel, sowie die electromagnetische Lichttheorie zu denselben Bewegungsgleichungen führen. Durch Integration dieser Gleichungen erhält man für die Drehung der Polarisationsebene den Ausdruck:

$$w = \frac{4\pi n^2}{V\lambda^2} m \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right),$$

wenn V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, λ die Wellenlänge im Vacuum, n den Brechungscoefficienten der betreffenden Substanz für dieselbe Lichtart bezeichnet, für welche die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene bestimmt ist.

Diese Gleichung stellt, wie Verdet u. A. nachgewiesen haben, die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge der benutzten Lichtart mit ziemlich grosser Annäherung dar. Man hat aber bisher noch nicht untersucht, zu welchen Schlüssen bezüglich des Factor „ m “ diese Gleichung für die verschiedenen Substanzen führt. Ich bestimmte zu dem Ende die electromagnetische Drehung für eine Reihe diamagnetischer Flüssigkeiten ausser denjenigen, die bereits früher zu anderen Zwecken untersucht waren. Die Resultate dieser Messungen sind:

Tabelle VI.

Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d
Propylalkohol .	0,6852	62,6	91,87	0,80562
	0,6848	61,75	90,18	
	0,6837	60,4	91,01	
		Mittel	90,85	
Isobutylalkohol .	0,7371	68,8	93,84	0,80852
	0,7358	69,3	94,18	
	0,7419	69,99	94,34	
		Mittel	93,99	

(Fortsetzung der Tabelle VI.)

Substanz	J	D	$n = \frac{D}{J}$	d
Amylalkohol . .	0,6874	66,52	96,76	0,81215
	0,6736	65,45	97,16	
	0,6879	66,85	97,18	
		Mittel	97,03	
Amylchlorid . .	0,6441	68,05	105,65	0,8755
	0,6513	68,80	105,88	
	0,6451	68,85	105,95	
		Mittel	105,83	
Amylnitrat . .	0,7157	60,65	84,75	0,99991
	0,7135	59,70	83,67	
	0,7216	59,60	82,59	
		Mittel	83,67	
Chloroform . .	0,6959	87,40	125,60	1,4848
	0,7313	90,25	123,35	
	0,6955	86,00	123,65	
		Mittel	124,20	
Bromoform . .	0,6177	141,90	229,73	2,8238
	0,6157	148,70	238,40	
	0,6309	146,85	232,77	
		Mittel	231,97	
Aethylenchlorid .	0,6899	85,20	123,50	1,2582
	0,7074	87,70	123,97	
	0,7063	87,70	124,16	
		Mittel	123,84	
Aethylenbromid .	0,6710	136,95	204,08	2,1817
	0,6739	137,25	203,66	
	0,6646	134,50	202,38	
		Mittel	203,38	
Aethyläther . .	0,6785	56,33	83,02	0,71535
	0,7021	58,95	83,97	
	0,6904	57,65	83,50	
		Mittel	83,50	
Schwefelkohlenstoff . . .	0,6300	200,00	317,46	1,2662
	0,6477	204,60	315,90	
	0,6467	204,60	316,38	
		Mittel	316,58	

Für dieselben Flüssigkeiten, sowie für die früher untersuchten Mischungen wurden nun nach der Methode der kleinsten Ablenkung die Brechungscoefficienten mit Hilfe eines ausgezeichneten Spectrometers für die rothe und die grüne Wasserstofflinie, sowie für Natriumlicht ermittelt. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

n_α den Brechungscoefficienten für H_α

n_D " " " D

n_β " " " H_β ,

A und B die Constanten der Cauchy'schen Dispersionsformel:

$$\mu = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

n_D den mit Hülfe dieser Formel für D berechneten Brechungscoefficienten.

Die Temperatur bei diesen Messungen war stets ange-
nähert 20° .

Tabelle VII.

Substanz	n_α	n_D	n_β	A	B	n_D'
Wasser	1,3315	1,3332	1,3375	1,3242	0,3140	1,3332
Methylalkohol . . .	1,3275	1,3290	1,3330	1,3210	0,2826	1,3290
Aethylalkohol . . .	1,3591	1,3610	1,3651	1,3517	0,3170	1,3608
Propylalkohol . . .	1,3840	1,3856	1,3905	1,3760	0,3428	1,3859
Isobutylalkohol . . .	1,3948	1,3966	1,4016	1,3865	0,3578	1,3968
Amylalkohol	1,4066	1,4086	1,4135	1,3978	0,3718	1,4085
Amylchlorid	1,4082	1,4102	1,4156	1,3993	0,3842	1,4104
Amylnitrat	1,4122	1,4142	1,4203	1,4023	0,4251	1,4143
Chloroform	1,4452	1,4472	1,4541	1,4344	0,4653	1,4478
Bromoform	1,5838	1,5890	1,6014	1,5625	0,9207	1,5890
Aethylenchlorid . . .	1,4440	1,4463	1,4524	1,4337	0,4414	1,4464
Aethylenbromid . . .	1,5356	1,5403	1,5498	1,5183	0,7457	1,5398
Aethyläther	1,3519	1,3538	1,3580	1,3445	0,3180	1,3535
Aceton	1,3578	1,3602	1,3644	1,3497	0,3492	1,3597
Benzol	1,4972	1,5017	1,5140	1,4768	0,8786	1,5021
Toluol	1,4929	1,4964	1,5070	1,4758	0,7859	1,4970
Xylol	1,4935	1,4976	1,5091	1,4744	0,8193	1,4980
Schwefelkohlenstoff .	1,6192	1,6284	1,6534	1,5776	1,7915	1,6292
Aceton + Wasser . .	1,3467	1,3485	1,3530	1,3391	0,3295	1,3486
" + Alkohol	1,3612	1,3627	1,3675	1,3536	0,3287	1,3631
" + Benzol	1,4550	1,4586	1,4686	1,4386	0,7085	1,4590
Benzol + Alkohol . .	1,4049	1,4074	1,4142	1,3935	0,4904	1,4076
" + Methylal- kohol	1,3774	1,3798	1,3860	1,3670	0,4487	1,3799
Toluol + Alkohol . .	1,4083	1,4114	1,4178	1,3968	0,4960	1,4111
Xylol + Alkohol . . .	1,3985	1,4014	1,4073	1,3880	0,4558	1,4011

Die auch für die stärker zerstreuen Substanzen vollständig befriedigende Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Brechungscoefficienten für die Natriumlinie beweist, dass die zweigliedrige Cauchy'sche Formel die Erscheinungen für die fraglichen Substanzen in vollkommen ausreichender Weise darstellt. Es ist demnach:

$$\frac{dn}{d\lambda} = -2\frac{B}{\lambda^3},$$

so dass unsere obige Formel die Gestalt annimmt:

$$w = \frac{4\pi^2 n^2}{V \lambda^2} m \left(n + \frac{2B}{\lambda^2} \right).$$

Berechnet man nun für die einzelnen Substanzen, um alles auf gleiche Gewichtsmengen zu reduciren, den Quotienten:

$$m = \frac{4\pi^2 n^2}{V \lambda^2} \left(n + \frac{2B}{\lambda^2} \right) d$$

und setzt den für Wasser erhaltenen Werth gleich 1, so ergibt sich:

	<i>m</i>	<i>M</i>		<i>m</i>	<i>M</i>
Wasser	1	1	Bromoform	0,47644	0,458.
Methylalkohol	0,90322	0,960	Aethylenchlorid	0,7688	0,832
Aethylalkohol	1,0077	1,028	Aethylenbromid	0,5967	0,573
Propylalkohol	1,0050	1,062	Aethyläther	1,1163	1,108
Isobutylalkohol	1,0222	1,089	Aceton	1,0041	0,815
Amylalkohol	1,0127	1,092	Benzol	1,7477	0,9315
Amylchlorid	1,0393	1,039	Toluol	1,6495	—
Amylnitrat	0,69946	0,864	Xylol	1,5121	—
Chloroform	0,65153	0,676	Schwefelkohlenstoff	1,3093	0,781

Ueber den Werthen für „*m*“ sind unter „*M*“ die Werthe verzeichnet, welche Henrichsen für den specifischen Magnetismus der betreffenden Flüssigkeiten erhalten hat, nur der Werth für Benzol ist einer Arbeit von Quincke entnommen. Ein Vergleich der beiden Zahlenreihen lehrt, dass für die Substanzen der Fettreihe der Factor „*m*“ dem specifischen Magnetismus sehr angenähert proportional ist. Grössere Abweichungen ergeben sich nur für das Amylnitrat und das Aceton. Was das erstere anbetrifft, so könnte die Abweichung auf nicht vollkommene Reinheit des zu Gebote stehenden Präparates zurückzuführen sein: dasselbe zeigte optische Activität, war also jedenfalls ein Gemenge.

Benzol, seine beiden Homologen und Schwefelkohlenstoff fügen sich der Formel durchaus nicht, denn das „*m*“ ist nahezu doppelt so gross wie das „*M*“. Ob diese starken Abweichungen darauf zurückzuführen sind, dass die vereinfachenden Annahmen, die der Formel zu Grunde liegen, nicht vollständig zutreffen, wage ich nicht zu entscheiden, und zwar um so weniger, als gegen die allgemeine Gültigkeit der Formel überhaupt Zweifel nicht ausgeschlossen sind. Besonders für die Erklärung der Drehung in magnetischen Flüssigkeiten bieten sich Schwierigkeiten, da dieselbe durchaus nicht immer von entgegengesetztem Vozeichen ist, wie die in diamagnetischen Flüssigkeiten.

Berechnet man das „*m*“ für die sieben untersuchten Lösungen organischer Substanzen, so erhält man:

	beob.	^m berechn.
Aceton + Wasser	0,9706	1,0008
„ + Alkohol	1,0197	1,0067
„ + Benzol	1,5788	1,5316
Benzol + Alkohol	1,3206	1,2610
„ + Methylalkohol . . .	1,2585	1,1728
Toluol + Alkohol	1,2877	1,2455
Xylol + Alkohol	1,1881	1,1589

Unter „berechnet“ sind die Werthe der fraglichen Grösse verzeichnet, die sich unter der Voraussetzung ergeben, dass jeder Bestandtheil der Mischung nach Maassgabe seiner in der Gewichtseinheit der Lösung vorhandenen Menge zu dem der Lösung eigenthümlichen Werthe von „*m*“ beiträgt. Die ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen erweist, dass diese Voraussetzung für die untersuchten Substanzen zutrifft.

Ich habe endlich für die meisten der von mir auf ihr electromagnetisches Drehungsvermögen untersuchten Salzlösungen gleichfalls die Refractionsconstanten ermittelt. Die Resultate dieser Messungen, die möglicherweise für spätere Untersuchungen von Nutzen sein könnten, sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle VIII.

Aufgelöste Substanz	n_a	n_D	n_p	A	B	n'_D
HCl I	1,3472	1,3493	1,3540	1,3395	0,3331	1,3491
II	1,3393	1,3413	1,3455	1,3316	0,3299	1,3411
LiCl I	1,3536	1,3537	1,3605	1,3453	0,3590	1,3556
II	1,3430	1,3450	1,3495	1,3351	0,3403	1,3449
Li ₂ SO ₄ I	1,3647	1,3667	1,3711	1,3569	0,3350	1,3666
II	1,3499	1,3519	1,3562	1,3422	0,3297	1,3517
NaCl I	1,3512	1,3532	1,3579	1,3430	0,3507	1,3531
II	1,3417	1,3437	1,3481	1,3339	0,3351	1,3436
NaBr I	1,3551	1,3572	1,3623	1,3464	0,3770	1,3578
II	1,3461	1,3482	1,3528	1,3380	0,3507	1,3481
NaJ I	1,3675	1,3700	1,3760	1,3571	0,4476	1,3700
II	1,3536	1,3559	1,3612	1,3445	0,3945	1,3559
NaNO ₃	1,3523	1,3544	1,3592	1,3439	0,3611	1,3543
Na ₂ SO ₄	1,3422	1,3441	1,3488	1,3348	0,3193	1,3440
Na ₂ CO ₃ I	1,3539	1,3559	1,3645	1,3458	0,3455	1,3558
II	1,3436	1,3455	1,3498	1,3361	0,3244	1,3452

(Fortsetzung der Tabelle VIII.)

Anfgelöste Substanz	n_a	D	n_β	A	B	n'_D
KCl I	1,3486	1,3486	1,3530	1,3887	0,3392	1,3485
II	1,3376	1,3395	1,3438	1,3801	0,3235	1,3394
KBr I	1,3543	1,3565	1,3615	1,3455	0,3767	1,3564
II	1,3457	1,3477	1,3524	1,3875	0,3505	1,3476
KJ I	1,3728	1,3753	1,3817	1,3619	0,4660	1,3753
II	1,3533	1,3555	1,3608	1,3443	0,3926	1,3556
KNO ₃	1,3407	1,3427	1,3471	1,3829	0,3349	1,3426
K ₂ SO ₄	1,3388	1,3407	1,3449	1,3314	0,3194	1,3406
K ₂ CO ₃	1,3656	1,3675	1,3723	1,3574	0,3508	1,3675
CaCl ₂ I	1,3738	1,3761	1,3811	1,3649	0,3822	1,3759
II	1,3552	1,3572	1,3619	1,3470	0,3507	1,3571
CaBr ₂ I	1,3812	1,3836	1,3893	1,3712	0,4271	1,3835
II	1,3583	1,3604	1,3654	1,3495	0,3758	1,3603
SrCl ₂ I	1,3690	1,3712	1,3761	1,3608	0,3713	1,3715
II	1,3493	1,3512	1,3558	1,3414	0,3502	1,3515
SrBr ₂ I	1,3765	1,3820	1,3875	1,3700	0,4167	1,3820
II	1,3552	1,3573	1,3622	1,3467	0,3660	1,3572
BaCl ₂ I	1,3779	1,3801	1,3852	1,3690	0,3820	1,3800
II	1,3536	1,3556	1,3602	1,3455	0,3455	1,3555
BaBr ₂ I	1,4086	1,4113	1,4178	1,3974	0,4816	1,4113
II	1,3728	1,3751	1,3805	1,3634	0,4030	1,3750
MnCl ₂ I	1,3800	1,3823	1,3876	1,3707	0,3993	1,3822
II	1,3536	1,3556	1,3603	1,3454	0,3525	1,3556
MnSO ₄ I	1,3731	1,3751	1,3798	1,3650	0,3507	1,3751
II	1,3558	1,3577	1,3622	1,3480	0,3349	1,3576
CdCl ₂ I	1,3884	1,3908	1,3964	1,3788	0,4174	1,3908
II	1,3799	1,3828	1,3876	1,3705	0,4044	1,3822
III	1,3629	1,3650	1,3700	1,3548	0,3695	1,3649
IV	1,3577	1,3599	1,3646	1,3494	0,3578	1,3597
CdBr ₂ I	1,3793	1,3817	1,3876	1,3692	0,4346	1,3817
II	1,3550	1,3572	1,3621	1,3464	0,3718	1,3571
CdJ ₂ I	1,4142	1,4176	1,4263	1,3995	0,6382	1,4177
II	1,3755	1,3782	1,3847	1,3643	0,4815	1,3782
III	1,3556	1,3580	1,3634	1,3461	0,4064	1,3579
CdSO ₄ I	1,3549	1,3568	1,3613	1,3470	0,3370	1,3567
II	1,3435	1,3454	1,3497	1,3360	0,3242	1,3453
BeSO ₄ I	1,3680	1,3681	1,3726	1,3581	0,3436	1,3680
II	1,3503	1,3522	1,3566	1,3427	0,3294	1,3522
Alkoholische Lösungen.						
CaBr ₂ I	1,3980	1,4001	1,4056	1,3887	0,4014	1,4002
II	1,3784	1,3803	1,3853	1,3701	0,3569	1,3804
SrCl ₂ I	1,3657	1,3675	1,3720	1,3581	0,3274	1,3675
II	1,3665	1,3682	1,3728	1,3589	0,3269	1,3683
SrBr ₂ I	1,3872	1,3896	1,3949	1,3780	0,3989	1,3895
II	1,3752	1,3770	1,3819	1,3671	0,3497	1,3772
CdBr ₂ I	1,3950	1,3970	1,4027	1,3856	0,4037	1,3972
CdJ ₂ I	1,4059	1,4083	1,4152	1,3945	0,4902	1,4086
II	1,3834	1,3864	1,3920	1,3730	0,4485	1,3859

Auf Grund dieser Daten berechnen sich für den Factor „ m “ der obigen Formel die folgenden Werthe:

Aufgelöste Substanz	m	Aufgelöste Substanz	m
HCl I . . .	1,0288	SrBr ₂ I . .	0,9748
II . . .	1,0299	II . . .	0,9919
LiCl I . . .	1,0470	BaCl ₂ I . .	0,9091
II . . .	1,0232	II . . .	0,9429
Li ₂ SO ₄ I . .	0,8178	BaBr ₂ I . .	0,8817
II . . .	0,8916	II . . .	0,9394
NaCl I . . .	1,0232	MnCl ₂ I . .	0,9402
II . . .	1,0180	II . . .	0,9851
NaBr I . . .	1,0385	MnSO ₄ I . .	0,7648
II . . .	1,0268	II . . .	0,8519
NaJ I . . .	1,1573	CdCl ₂ I . .	0,9284
II . . .	1,1160	II . . .	0,9444
NaNO ₃ . . .	0,8521	III . . .	0,9578
Na ₂ SO ₄ . . .	0,9974	IV . . .	0,9679
Na ₂ CO ₃ I . .	0,9118	CdBr ₂ I . .	0,9737
II . . .	0,9471	II . . .	0,9958
KCl I . . .	1,0056	CdJ ₂ I . .	1,1924
II . . .	1,0057	II . . .	1,1431
KBr I . . .	1,0193	III . . .	1,0919
II . . .	1,0152	CdSO ₄ I . .	0,8461
KJ I . . .	1,1618	II . . .	0,9229
II . . .	1,1073		
KNO ₃ . . .	0,9041	Alkoholische Lösungen	
K ₂ SO ₄ . . .	0,9468	CaBr ₂ I . .	1,0008
K ₂ CO ₃ . . .	0,8250	II . . .	1,0026
BeSO ₄ I . .	0,7931	SrCl ₂ I . .	0,9917
II . . .	0,8819	II . . .	0,9934
CaCl ₂ I . .	0,9851	SrBr ₂ I . .	0,9668
II . . .	0,9980	II . . .	0,9779
CaBr ₂ I . .	1,0164	CdBr ₂ I . .	0,9960
II . . .	1,0231	CdJ ₂ I . .	1,1501
SrCl ₂ I . .	0,9387	II . . .	1,0998
II . . .	0,9728		

Die so erhaltenen Werthe von „ m “ schwanken innerhalb nicht sehr weiter Grenzen um den Werth 1. Eine weitere Discussion dieser Zahlen scheint mir angesichts der Zweifel betreffend die allgemeine Gültigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Formel ohne Interesse zu sein.

Berlin, März 1891.

V. *Zur Thermochemie der Rechts- und Linkswinsäure; von Hans Jahn.*

Schon Pasteur hat darauf hingewiesen, dass die Weinsäure sich vorzugsweise mit Basen von entgegengesetzter optischer Activität zu schön krystallisirenden Verbindungen vereinigt. So gibt das Asparagin ein gut krystallisirendes Linkstartrat, während das Rechtstartrat zu einem Gummi eintrocknet.

Bremer hat auf dieses Verhalten eine Methode zur Spaltung der Traubensäure in ihre beiden Componenten begründet, die leichter und sicherer zum Ziele führt, als die bis dahin fast ausschliesslich gebräuchliche, welche auf der Krystallisation des traubensauren Ammoniaksalzes beruht.

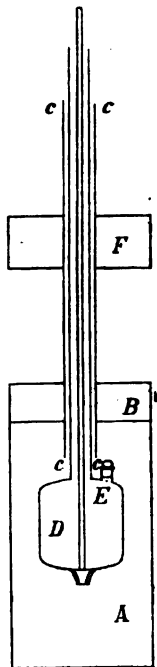
Löst man moleculare Mengen von Traubensäure und krystallisirtem Cinchonin in heissem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten vorzugsweise das Linkstartrat des Cinchonin in schönen concentrisch gruppirten Nadeln heraus. Man krystallisirt dieses Salz ein oder zwei Mal aus siedendem Alkohol um, in welchem das Linkstartrat schwer, das Rechtstartrat dagegen sehr leicht löslich ist, um das erstere im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. Um daraus die Weinsäure abzuscheiden, zerlegt man das Salz mit Bleiacetat, filtrirt das ausgeschiedene Bleitartrat ab, wäscht es sorgfältig aus und zersetzt es mit Schwefelwasserstoff.

Die Spaltung der Traubensäure in die beiden Weinsäuren geht schon beim Auflösen der ersteren in Wasser vor sich. Mischt man innerhalb eines Calorimeters die gelösten Weinsäuren in molecularen Mengen, so beobachtet man keinerlei Wärmetönung.

Ich habe diese schon vor längerer Zeit von Berthelot und Jungfleisch beobachtete Thatsache vollständig bestätigt gefunden.

Ich bediente mich bei meinen Wärmemessungen des Bunsen'schen Eiscalorimeters. Zur Mischung der beiden

Lösungen benutzte ich sowohl bei diesen als bei den später zu besprechenden Neutralisationsversuchen einen kleinen Apparat, der sich sehr gut bewährt hat, und dessen Beschreibung daher hier ihren Platz finden möge. *A* (s. Fig.) ist ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, welches durch den durchbohrten Gummistopfen *B* verschlossen ist. Durch die Bohrung des Stopfens ist das weite Glasrohr *c* geführt, in welchem der lange Stiel des Gefäßes *D* sich auf und ab bewegen lässt. Dieses Gefäß hat einen konischen, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbaren Ansatz. An dem Glasstöpsel ist ein langer Glasstab angelöthet, der wie der Stiel des Gefäßes *D* aus dem Glasrohr *c* hervorragt. Der Gummistopfen *F* verschliesst das Aufnahmegefäß des Calorimeters.



Um den Apparat für den Versuch herzurichten, füllt man in die Röhre *A* die eine Flüssigkeit, in das Gefäß *D* die zweite und taucht die ganze Vorrichtung, während man das Gefäß *D* über dem Flüssigkeitsniveau in *A* schwebend erhält, in das Calorimeter. Nachdem die Temperaturunterschiede sich ausgeglichen haben, lüftet man den konischen Ansatz des Gefäßes *D* verschliessenden Glasstöpsel und senkt dann das Gefäß in die Flüssigkeit ein. Behufs vollständiger Mischung der beiden Flüssigkeiten rührt man durch Drehen des Gefäßes *D* oder man hebt und senkt das letztere einige Male, sodass durch das wiederholte Ausfliessen der Flüssigkeit die Mischung beschleunigt wird.

Man erhält auf diese Weise mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen sehr brauchbare Resultate.

So bestimmte ich die Neutralisationswärme der verdünnten Essigsäure mit verdünnter Natronlauge zu:

I)	13,608	} Cal.
II)	13,637	
Mittel	13,623	

während Thomsen

13,395 Cal.

gefunden hatte. Die kleine Differenz rührt offenbar daher, dass sich meine Zahl auf 0° C., Thomsen's dagegen auf 18° C. bezieht.

Für die Bestimmung der Mischungswärme der beiden Weinsäuren benützte ich Lösungen von der Zusammensetzung:



und zwar wurden bei jedem Versuche je 10 ccm dieser Lösungen mit einander gemischt. Die Resultate der beiden Versuche waren:

$$(+ C_4H_6O_6 \text{ aq}, - C_4H_6O_6 \text{ aq}) = \begin{matrix} -0,10 \\ -0,09 \end{matrix} \} \text{ Cal.}$$

Die beobachteten Wärmetönungen sind so gering, dass sie vernachlässigt werden können, die Beobachtung von Berthelot und Jungfleisch ist daher vollständig bestätigt. Die Traubensäure verhält sich mithin wie gewisse Doppelsalze, die auch nur im festen Zustande existiren, sich aber in ihre Componenten zerlegen, sowie sie in Lösung gebracht werden.

Die eingangs erwähnten Beobachtungen über das Verhalten der beiden Weinsäuren gegenüber optisch activen Basen legten den Gedanken nahe, ob nicht mit Hülfe des Calorimeters Energieunterschiede nachzuweisen wären, je nachdem die betreffende Basis mit der gleich oder entgegengesetzt drehenden Basis neutralisirt wird.

Ich habe zunächst Versuche mit dem stark linksdrehenden Morphin ausgeführt. Bei der Unlöslichkeit des Morphin in Wasser musste der Umweg gewählt werden, dass man das gelöste Tartrat mit Natronlauge im Calorimeter zerlegte, und zwar wurde ein Ueberschuss von Natronlauge angewendet, sodass sich das ursprünglich ausgeschiedene Morphin wieder vollständig löste. Hatte das Morphin, wie man vermuthen konnte, für die Rechtsweinsäure eine grössere Neutralisationswärme, wie für die Linksweinsäure, so musste bei der Zersetzung des Rechtstartrates eine kleinere Wärmemenge entwickelt werden, wie bei der des Linkstartrates.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Rechtstartrat		Linkstartrat	
I)	32,78	I)	33,89
II)	32,74	II)	33,62
Mittel	32,76	Mittel	33,51

Diese Versuche schienen in der That zu Gunsten der früher erörterten Voraussetzung zu sprechen. Allein die Energiedifferenz, die an und für sich schon gering ist, war umsoweniger beweisend, als die Reindarstellung des Linkstartrates wegen der grossen Löslichkeit des Salzes nicht leicht ist. Eine geringe Verunreinigung des Salzes mit Weinsäure könnte die Verschiedenheit der Zersetzungswärme herbeigeführt haben.

In Anbetracht dieser Umstände hielt ich es sogar für wahrscheinlicher, dass die Neutralisationswärmen der beiden Säuren gleich gross seien. Versuche mit Nicotin, die um so beweisender waren, als die Neutralisationswärmen direct gemessen werden konnten, haben diese Annahme bestätigt. Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

Rechtsweinsäure		Linksweinsäure	
I)	5,23	I)	5,07
II)	5,15	II)	5,12
Mittel	5,19	Mittel	5,10

Das stark linksdrehende Nicotin hat also für die beiden Weinsäuren dieselbe Neutralisationswärme. Die vermutheten Energiedifferenzen bestehen mithin nicht, sodass die Möglichkeit der Trennung der beiden Weinsäuren mit Hülfe der optisch activen Basen nur auf die verschiedene Löslichkeit der beiden Tartrate zurückzuführen ist. Dadurch wird auch die merkwürdige Beobachtung von Bremer verständlich, dass bei der Spaltung der inactiven Aepfelsäure durch Cinchonin immer das rechtsäpfelsaure Cinchonin zuerst auskrystallisirt.

Berlin, März 1891.

VI. Ueber den Durchgang der Electricität durch Gase.

3. Funkenentladungen von Condensatoren in normaler Luft; von Adolf Heydweiller.

1. Einleitung.

G. Kirchhoff¹⁾, C. Neumann²⁾ und Sir W. Thomson³⁾ haben bekanntlich die Gleichungen für die Electricitätsbewegung bei der Entladung eines Condensators abgeleitet. Die beiden letzteren nahmen dabei den selten verwirklichten Fall eines ununterbrochen leitenden Schliessungsbogens an; der erstere setzte zwar das Vorhandensein von Funkenstrecken voraus, machte aber über dieselben Annahmen, welche gewiss auch nicht annähernd zutreffen. In der That gelangte er auf Grund dieser Annahmen zu genau denselben Gleichungen, wie die beiden anderen Forscher für den ununterbrochenen Schliessungsbogen, sodass nach seiner Theorie die Anwesenheit von Funkenstrecken keinen Einfluss auf die Electricitätsbewegung ausüben würde. Hingegen deuten viele im Folgenden zu besprechende That-sachen darauf hin, dass dieser Einfluss ein recht erheblicher ist, und es soll hier versucht werden, denselben näher fest-zustellen.

Zu diesem Zwecke waren die entladenen Electricitäts-mengen, die im Schliessungsbogen geleistete Gesamtarbeit, sowie die im Leitungswiderstand (als Joule'sche Wärme) und im Funken auftretenden Theile derselben, sämtliche Grössen in ihrer Abhängigkeit von der Capacität des Con-densators und dem Leitungswiderstand des Schliessungsbogens, zu bestimmen. Messungen dieser Grössen liegen zwar schon in grosser Anzahl vor (von Feddersen, Freyberg,

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. 121. p. 551. 1864. Ges. Abh. p. 168.

2) C. Neumann, Gött. Nachr. 1869. p. 17.

3) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 5. p. 393. 1855; Math. a. phys. pap. 1. p. 540.

von Oettingen, Paalzow, Riess, Schwedoff, Villari, Zomakion u. A.), indessen fehlte es noch an genaueren quantitativen Bestimmungen unter Zurückführung sämtlicher in Betracht kommenden Grössen auf absolutes Maass, wie sie der vorliegende Zweck verlangt. In dieser Richtung sind hier die Thatsachen ergänzt worden; die dabei gewonnenen Ergebnisse sind natürlich zum Theil schon aus den früheren Arbeiten zu entnehmen.

2. Allgemeines über die Messungen.

Die Funkenentladungen von Condensatoren sind keine reinen Erscheinungen; ausser dem durch das Gas vermittelten Uebergang von Electricität, wird solche wahrscheinlich auch convectiv durch abgerissene Metalltheilchen übergeführt. Man darf wohl die stark leuchtenden scharfen Linien, welche den Anfang jedes Funkenbildes im rotirenden Spiegel begrenzen, dem letzteren Antheil zuschreiben, den mattleuchtenden continuirlichen Schimmer dagegen der eigentlichen Gasentladung. Indessen ist es sehr wahrscheinlich, dass auch hier, wie für den Inductionsfunken Perrot¹⁾ nachgewiesen hat, der convective Antheil sehr gering ist und nur Bedeutung gewinnt, wenn durch grossen Leitungswiderstand des Schliessungsbogens auch die Gasentladung auf einen kleinen Betrag herabgesetzt ist.

Ausserdem aber sind die Entladungen nur bei gewissen mittleren Leitungswiderständen des Schliessungsbogens einfach und continuirlich, wie die Betrachtung im rotirenden Spiegel, aber auch schon unmittelbar Aussehen und Geräusch des Funkens erkennen lassen. Bei kleineren Widerständen sind die Entladungen oscillirend, bei grösseren intermittirend nach Feddersen's Bezeichnung.

Die ersteren waren bei den vorliegenden Messungen ausgeschlossen; die Widerstände sind stets erheblich grösser, als der von Feddersen sogenannte Grenzwiderstand, bei dem die einfache Entladung beginnt.

Die intermittirende Entladung besteht aus einer Reihe gleichgerichteter Partialentladungen, deren jede, wie das

1) Perrot, Ann. de chim. et de phys. (3) 61. p. 200. 1861.

Funkenbild im rotirenden Spiegel zeigt, von einem jener Metallfunken eingeleitet wird. Das Auftreten und die Anzahl dieser Entladungen scheint von vielen schwer zu beherrschenden Zufälligkeiten abzuhängen; im allgemeinen nimmt die Zahl der Partialentladungen mit wachsendem Leitungswiderstand des Schliessungsbogens zu.

Es ist von vornherein wahrscheinlich und wird sich im Folgenden bestätigen, dass einfache Gesetzmässigkeiten nur für die wirklich einfachen Entladungen bestehen, und dass dieselben um so mehr verdeckt werden, je grösser der Einfluss der nachfolgenden Partialentladungen wird. Glücklicherweise wird derselbe erst bei sehr grossen Widerständen erheblich; bei kleineren scheint der weitaus grösste Theil der gesammten entladenen Electricitätsmenge schon in der ersten Partialentladung überzugehen, während die folgenden nur einen geringen Antheil liefern; erst mit starker Abnahme der ersten Partialentladung bei grössten Widerständen, wird dieser Antheil überwiegend.

Auch ausserdem treten bei der Funkenbildung Unregelmässigkeiten auf, über deren Ursache man keine genügende Rechenschaft geben kann, und welche auch andere Beobachter erwähnen.¹⁾ Messungen, die unter scheinbar gleichen Umständen angestellt waren, ergaben oft erhebliche Unterschiede; die Genauigkeit dieser Messungen ist daher leider eine sehr beschränkte und auch aus diesem Grunde kann man nur eine Annäherung an einfache Gesetze erwarten.

Jene Unregelmässigkeiten zeigen sich auch namentlich darin, dass im Verlauf einer längeren Beobachtungsreihe oft erhebliche Aenderungen eintraten, sodass die Anfangswerthe mit den Endwerthen nicht immer direct vergleichbar waren. Es wurde daher jede Beobachtungsreihe in umgekehrter Folge wiederholt, und aus den entsprechenden Gruppen beider Reihen das Mittel genommen.

Immerhin scheinen mir die Funken geeigneter zum Studium der reinen Gasentladungen, als der continuirliche

1) Z. B. Feddersen, Beiträge zur Kenntniss des electrischen Funkens. Kiel 1867. p. 18 ff.; Pogg. Ann. 113. p. 440. 1861. Freyberg, Wied. Ann. 38. p. 242. 1889.

Electricitätsübergang im Lichtbogen, in welchem, wie aus Hrn. Stenger's¹⁾ Mittheilungen folgt, wahrscheinlich Metalldämpfe die Leitung übernehmen.

3. Die Apparate.

Die Messapparate sind zum Theil (Galvanometer, Funkenmikrometer) in einer früheren Arbeit²⁾ schon benutzt worden, auf die bezüglich mancher Einzelheiten verwiesen werden kann.

Hier wurde der Wiedemann'schen Bussole der Kupferdämpfer wieder eingefügt, um die Magnetsadel gegen electrostatische Einwirkungen zu schützen; übrigens waren die Drahtrollen, ebenso wie der Dämpfer, stets mit der Erde in leitender Verbindung. Nur zur Messung der entladenen Electricitätsmengen dienten die früher benutzten Rollen mit guttaperchaisolirtem Draht; dieselben blieben aber immer mit der Funkenstrecke in den Hauptschliessungsbogen des Condensators eingeschaltet, um eine constante Selbstinduction desselben zu haben. Für die Messung der zurückbleibenden Electricitätsmengen wurden dagegen andere Rollen mit je 4000 Windungen eines feineren Drahtes benutzt. — Besondere Aufmerksamkeit wurde darauf verwendet, dass die Entladungen kein Ummagnetisiren des empfindlichen astatischen Nadelsystems bewirkten, was durch Constanz des Nullpunktes und der Empfindlichkeit leicht festgestellt werden konnte.

Als Electroden der Funkenstrecke dienten hier Messingkugeln von nahe 0,5 cm Halbmesser mit 0,25 cm dicken Zu-leitungsstäben; sie sind nicht genau abgedreht und der Krümmungsradius der einen ist an der Entladungsstelle etwas grösser, was bei den hier verwendeten kleinen Funkenstrecken (bis 0,3 cm) nicht in Betracht kommt. Vor jeder Beobachtungsreihe wurden sie frisch geputzt und polirt. Die Funken bildeten sich mit wenigen, besonders erwähnten Ausnahmen in freier, durch Luftheizung gewärmter, also ziemlich trockener Zimmerluft von 13—18° und 738—760 mm Druck. Die Beobachtungen fielen in die kältere Jahreszeit vor Mitte April.

1) Stenger, Wied. Ann. 25. p. 31. 1885.

2) Heydweiller, Wied. Ann. 38. p. 534. 1889.

Zu Widerständen über 0,5 Megohm wurden Hittorf'sche Jodkadmiumwiderstände¹⁾ (Lösung von Kadmiumjodid in Amylalkohol mit amalgamirten Kadmiumelectroden) verwandt, die kleineren aus Zinkvitriollösung mit amalgamirten Zinkelectroden hergestellt.

Als Condensatoren habe ich Leydener Flaschen aus sehr gut isolirendem Glase²⁾ benutzt, da sich der Einfluss der Rückstandsbildung durch die Versuchsanordnung leicht vermeiden liess. Luftcondensatoren wären in mancher Hinsicht vorzuziehen gewesen, doch hätten sie bei hinreichender Capacität und Schlagweite unbehülflich gross sein müssen, und Isolirungsmängel sind auch bei ihnen nicht völlig zu vermeiden. Zur Anwendung kamen zwei Flaschen von etwa 0,85 und 0,25 mm Glasdicke und je 2750 qcm innerer Belegung.

Dieselben wurden mittelst einer kleinen Holtz'schen Influenzmaschine mit einer rotirenden Scheibe von 40 cm Durchmesser und zwar immer negativ geladen. Der positive Pol der Maschine, wie die äussere Belegung der Flaschen waren stets zur Erde abgeleitet.

Für gut leitende Verbindungen der einzelnen Theile des Schliessungsbogens war Sorge getragen.

Um die nach der Funkenentladung in dem Condensator zurückgebliebenen Electricitätsmengen unabhängig vom Rückstande zu messen, bediente ich mich eines dem v. Liphart'schen Fallschlüssel³⁾ ähnlichen Ausladers. Derselbe besteht aus einem mit einer Bleikugel beschwerten, einarmigen Metallhebel, der mit der inneren Belegung der Flaschen leitend verbunden wird. Er kann an einem Seidenfaden hinaufgezogen werden bis zur Berührung mit einem Blech, das mit dem negativen Pole der Influenzmaschine in Verbindung steht; in dieser Lage des Hebels wird die Flasche geladen. Unmittelbar nach dem Funkenübergang lässt man den Faden los, der Hebel fällt und streift dabei ein federndes Blech,

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 559. 1879.

2) 40 Volt gaben durch die Flaschen an einem sehr empfindlichen Galvanometer, das $2,7 \times 10^{-10}$ Amp. angezeigt hätte, keinen Ausschlag. Dementsprechend war auch die Rückstandsbildung gering.

3) v. Liphart, Pogg. Ann. 116. p. 518. 1862.

das durch das Galvanometer und einen geeigneten Widerstand (100 000 Ohm) zur Erde abgeleitet ist. Die Berührungszeit des Hebels mit dem Blech ist so geregelt, dass die Entladung eine vollständige ist, was durch Aenderung des zugeschalteten Widerstandes und damit der Entladungsdauer leicht geprüft werden kann. Es wird dadurch erreicht, dass die innere Belegung der Flaschen unmittelbar nach dem Funkenübergang isolirt, dann durch das Galvanometer entladen und gleich darauf von diesem wieder getrennt wird. Der ganze Vorgang ist in einigen Zehntelsekunden beendet.

Zur Bestimmung der als Joule'sche Wärme auftretenden Stromarbeit kann man zwei Wege einschlagen, den dynamometrischen und den calorimetrischen. Ein zu derartigen absoluten Messungen geeignetes Dynamometer stand mir nicht zur Verfügung; hinreichende Empfindlichkeit, gute Isolirung und constante Dämpfung werden auch nur schwer gleichzeitig zu erreichen sein. Ausserdem würde ein solches Instrument den Selbstinductionscoëfficienten des Schliessungsbogens erheblich vermehrt haben, was ich zu vermeiden wünschte.

Es blieb also die calorimetrische Methode. Das Riess'sche Luftthermometer erwies sich bei grossen Widerständen des Schliessungsbogens als zu unempfindlich; ich habe daher eine Art von Flüssigkeitswiderstand-Thermometer construirt, das die in der leitenden Flüssigkeit bei der Entladung entwickelte Wärme direct durch die Ausdehnung derselben zu messen gestattet. Dasselbe besteht in seiner endgültigen Form aus einer 0,6 cm weiten Glasröhre; dieselbe ist mit einer Lösung von Kadmiumjodid in Amylalkohol gefüllt, an den Enden geschlossen und mit seitlichen Ansatzröhren versehen, von denen eine capillare nach aussen offen ist, während in die anderen mit einem Kitt aus Kaolin und Wasserglas einige Centimeter lange und 0,05 cm dicke amalgamirte Kadmiumdrähte als Electroden luftdicht eingekittet sind. Die Ausdehnung der Flüssigkeiten wird in der Capillare mittelst eines Mikroskopes mit Oculartheilung gemessen; wie hieraus die entwickelte Wärmemenge zu bestimmen ist, wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

4. Die Constanten der Apparate.

Die Widerstände, Electricitätsmengen, Potentiale wurden mittelst eines gut calibrirten Rheostaten von Hartmann und Braun und eines Torsionsgalvanometers von Siemens und Halske, das noch mit dem Silbervoltmeter besonders geachtet wurde, auf absolutes Maass zurückgeführt.

Der Reductionsfactor der Wiedemann'schen Bussole wurde durch Abzweigung nach einem bekannten Widerstandsverhältniss von einem durch das Torsionsgalvanometer gehenden Hauptstrome bestimmt; ihre Empfindlichkeit war meist so abgeglichen, dass bei etwa 7,5 Sec. Schwingungsdauer, 230 cm Scalenabstand und Dämpfungsverhältniss 5,5 einer Electricitätsmenge von einem Mikrocoulomb (10^{-6} Coulomb) ein Impulsivauschlag von etwa 1 mm entsprach. Schwingungsdauer und Galvanometerconstante wurden häufig bestimmt und änderten sich nur langsam im Laufe der Zeit.

Zur Bestimmung der grossen Jodcadmiumwiderstände von 0,5—30 Megohm (10^6 Ohm) wurde die Wiedemann'sche Bussole mit zwei Rollen von je 9000 Windungen versehen, ihr Reductionsfactor, wie vorstehend angegeben, und die electromotorische Kraft einer constanten Säule (1 bis 3 Daniell) mit dem Torsionsgalvanometer bestimmt, und die von letzterer in den Widerständen erzeugte Stromintensität mit der Bussole gemessen. Die Abwesenheit einer merklichen Polarisation wurde durch besondere Versuche festgestellt. Die Widerstände unter einem Megohm zeigten wohl während einer Versuchsreihe erhebliche Aenderungen; der Electrodenabstand war bei ihnen sehr klein. Die Widerstände befanden sich der Isolirung halber in Luft; die Temperatur des Beobachtungsraumes blieb aber recht constant während der Versuche, sodass die Widerstandsangaben auf einige Procente genau sein dürften; das ist hier aber ausreichend, da auch die Messungen der Electricitätsmengen und der Joule'schen Wärme, der erwähnten Umstände halber, keine grössere Genauigkeit zulieszen.

Die Capacität der Leydener Flaschen wurde in bekannter Weise durch langdauernde Ladung mittelst einer Chromsäurebatterie von 40 Elementen, deren electromoto-

rische Kraft gleichfalls am Torsionsgalvanometer gemessen war, und Entladung durch die Wiedemann'sche Busssole (mit den empfindlichen Rollen) bei kurzem Schluss bestimmt. Für die beiden Flaschen einzeln und für beide zusammen ergaben sich folgende Capacitäten in Mikrofarad:

0,00452; 0,00750; 0,01198.

Es wurden die abgerundeten Werthe:

4,5, 7,5 und 12,0 10^{-8} Mikrofarad [10^{-18} cm⁻¹ sec²] im Folgenden benutzt.

Der Selbstinductionscoëfficient der mit Guttapercha isolirten Galvanometerrollen, gegen den derjenige der zugeschalteten Widerstände und Verbindungsdrähte zu vernachlässigen war, wurde nach der Methode von Dorn¹⁾ zu $8,0 \times 10^6$ cm = 0,008 Quadrant bestimmt. Diese Rollen blieben, wie bemerkt, immer im Hauptschliessungsbogen eingeschaltet; wo sie zu Messungen dienten, waren sie von dem Kupferdämpfer des Galvanometers so weit entfernt, dass nach Hrn. Klemenčič's Erfahrungen²⁾ ihre Selbstinduction durch denselben nicht wesentlich beeinflusst wurde.

Für den vorstehenden Selbstinductionscoëfficienten p und die obigen drei Capacitäten c ergeben sich folgende Werthe des Grenzwiderstandes $\bar{r} = 2\sqrt{p/c}$, für welchen die oscillirende Entladung in die einfache übergeht:

$\bar{r} = 2670, 2070, 1630$ Ohm [10^9 cm sec⁻¹].

Zur Bestimmung der Joule'schen Wärme diene das im vorigen Abschnitt beschriebene Widerstandsthermometer. Ist w die bei der Entladung in dem Flüssigkeitswiderstand entwickelte Wärmemenge, v das Volumen, s das specifische Gewicht und σ die specifische Wärme der Flüssigkeit, so ist, falls kein Wärmeverlust stattfindet, die Temperaturerhöhung derselben:

$$\vartheta = \frac{w}{v \cdot s \cdot \sigma}.$$

Dabei erfährt die Flüssigkeit, wenn α ihr Ausdehnungscoëfficient, die Volumvermehrung:

$$v \cdot \alpha \cdot \vartheta = \frac{w \cdot \alpha}{s \cdot \sigma};$$

1) F. Kohlrausch, Prakt. Physik 6. Aufl. p. 283.

2) Klemenčič, Exner's Rep. 22. p. 587. 1886.

dieselbe ist also unabhängig von dem Volumen v . Wird die Ausdehnung in einer Capillaren vom Querschnitt $\pi \rho^2$ durch Verschiebung des Flüssigkeitsfadens um die Länge λ gemessen, so ist:

$$\frac{w \cdot \alpha}{s \cdot \sigma} = \pi \cdot \rho^2 \cdot \lambda, \text{ woraus } w = \pi \cdot \rho^2 \cdot \lambda \cdot \frac{s \cdot \sigma}{\alpha}$$

folgt; es ist also w der Verschiebung λ proportional.

Der Wärmeverlust während der übrigens kurzen Entladungsdauer (von höchstens 0,05 Sec.) ist nun freilich schwer zu bestimmen. Eine ungefähre Schätzung ergibt aber, dass man ihn bei den vorliegenden Versuchen unbedenklich vernachlässigen darf, da er 1 Proc. der gesamten entwickelten Wärmemenge bei weitem nicht erreichen dürfte. In der That lässt sich auch aus zahlreichen Messungen, die mit verschiedener Concentration der Jodkadmiumlösung (0,05 und 0,20 Grammmoleküle im Liter) und verschiedener Weite der Röhre angestellt wurden, kein die Versuchsfehler übersteigender Einfluss des Verhältnisses der Oberfläche der Flüssigkeit zum Volumen auf die gemessene Wärmemenge erkennen. Ebensowenig scheint die Weite der Capillare von Einfluss zu sein.

Bei den unten mitgetheilten Versuchen wurde eine Lösung von 0,05 Grammmolekül im Liter benutzt. Specificisches Gewicht und Ausdehnungscoëfficient wurden mit dem Pyknometer bestimmt; es ergab sich:

$$s = 0,8295 \text{ bei } 16^\circ,$$

$$\alpha = 0,0,909 \text{ zwischen } 13^\circ \text{ und } 19^\circ.$$

Die specificische Wärme ergab sich nach der von Hrn. Pfaundler angegebenen Methode unter Benutzung einer quecksilbergefüllten Glaskugel als Erhitzungskörper¹⁾:

$$\sigma = 0,520 \text{ zwischen } 12^\circ \text{ und } 25^\circ.$$

Der Querschnitt der Capillare wurde durch Wägen eines Quecksilberfadens und directe Messung des Durchmessers mit dem Mikroskop übereinstimmend:

$$\pi \rho^2 = 0,00928 \text{ qcm}$$

gefunden. Daraus berechnet sich:

$$w = 4,406 \cdot \lambda \text{ Grammc calorien,}$$

wenn λ in Centimetern ausgedrückt wird.

1) Vgl. F. Kohlrausch, Prakt. Physik 6. Aufl. p. 94.

Die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens wurde mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer beobachtet; ein Theilstrich p der Oculartheilung ist gleich $\frac{1}{400}$ cm, mithin:

$$w = 0,001\,101 \cdot p \text{ Grammmcalorien,}$$

$$\text{oder } w = 0,004\,67 \cdot p \text{ Joule [Volt} \times \text{Amp.} \times \text{sec],}$$

wenn man nach Hrn. Dieterici's Bestimmung¹⁾:

$$1 \text{ Grammmcal.} = 4,244 \times 10^7 \text{ g} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2} = 4,244 \text{ Joule setzt.}$$

5. Die entladenen Electricitätsmengen.

Um zunächst einen allgemeinen Ueberblick über die Abhängigkeit der Entladung von Capacität und Leitungswiderstand zu gewinnen, habe ich eine grössere Anzahl von Messungen der entladenen Electricitätsmenge bei verschiedenen Widerständen, Capacitäten und Funkenstrecken vorgenommen, deren Ergebnisse in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1.

Entladene Electricitätsmengen in Mikroculomb.

Temp. 14,5°. Barometerstand 738 mm.

Reihe	Capazität in	Eingeschaltete Leitungswiderstände in Megohm							
	10 ⁻³ Mikrof.	0,0086	0,75	1,34	3,10	6,10	12,20	18,30	24,40
0,1 cm Funkenstrecke									
1	7,5	36,5	31,7	28,3	17,0	14,4*(7,1)	3,1*(0,8)	2,2*(0,5)	1,2*(0,4)
2	12,0	61,4	45,2	35,8	26,2	12,7*(8,0)	1,9*(1,0)	—	—
0,2 cm Funkenstrecke									
3	4,5	35,9	31,1	26,2	20,3	13,7	3,5*(1,0)	1,5*(0,4)	—
4	7,5	62,9	52,7	44,1	34,2	24,6	6,8*(1,8)	3,6*(0,8)	1,8*(0,4)
5	12,0	99,2	87,2	72,3	54,4	36,1	19,9*(7,8)	6,5*(0,9)	—
0,3 cm Funkenstrecke									
6	4,5	49,0	43,5	39,7	27,4	23,0	11,1	7,3*(5,5)	4,9*(0,8)
7	7,5	77,2	70,2	64,9	46,1	36,4	15,7	5,5*(3,5)	3,6*(2,0)
8	12,0	128,2	112,6	103,9	76,5	58,1	23,6	3,2*(0,5)	3,4*(1,1)

Jede der für die entladene Electricitätsmenge angegebenen Zahlen ist das Mittel aus 10 Einzelwerthen; um einen Begriff von dem Gang der Beobachtungen zu geben, theile ich die Beobachtungen einer Reihe von mittlerer Genauigkeit (Nr. 2) ausführlich mit. Dieselbe ist als typisch zu betrachten auch für die in den späteren Abschnitten mitzutheilenden Messungen.

1) Dieterici, Wied. Ann. 33. p. 433. 1888.

Tabelle 1.

Reihe 2. 0,1 cm Funkenstrecke; Capacität $12,0 \times 10^{-8}$ Mikrofarad.
Eingeschaltete Leitungswiderstände in Megohm.

	0,0086	0,75	1,34	3,10	6,10	12,20
	53,5	45,9	34,4	25,7	15,7	1,0
	61,9	47,4	42,2	28,8	8,8	2,4
	63,8	42,7	35,2	27,0	16,5	3,2
	64,0	46,0	31,9	20,9	8,0	1,9
	62,3	47,0	36,4	26,2	8,1	1,2
Mittel	61,10	45,80	36,02	25,72	11,42	1,94
	59,6	45,9	38,5	28,3	15,2	—
	63,1	42,0	31,5	26,1	14,7	—
	61,1	40,0	34,3	26,6	15,9	—
	57,2	45,2	35,8	25,5	15,2	—
	63,5	47,0	35,5	25,4	8,4	—
Mittel	60,90	44,02	35,12	26,38	13,88	—
Hauptmittel	61,00	44,91	35,57	26,05	12,65	1,94

Hier sind die Galvanometeraussschläge angegeben; dieselben sind bei einer Galvanometerconstanten von $2,335 \times 10^{-7}$ Amp., einer Schwingungsdauer von 7,45 Sec. und einem Dämpfungsverhältniss von 5,86 mit 1,006 zu multipliciren, um Mikroculomb zu erhalten. Die Reihenfolge der Beobachtung der einzelnen Gruppen ist in der oberen Hälfte von links nach rechts, in der unteren umgekehrt. Die Mittel aus den entsprechenden Gruppen stimmen bei anderen Reihen weniger gut überein, als bei dieser; auch die Einzelbeobachtungen zeigen manchmal noch stärkere Abweichungen voneinander.

Die Reihen der Tab. 1 sind an drei aufeinander folgenden Tagen unter sehr constant bleibenden Verhältnissen erhalten worden; zu anderen Zeiten konnten die gemessenen Werthe erheblich (10 Proc. und mehr) abweichen, ohne dass sich die Ursache hätte angeben lassen.

Die Beobachtungen bestätigen zunächst die bekannte Thatsache, dass die entladenen Electricitätsmengen mit wachsendem Widerstande des Schliessungsbogens abnehmen. Zu bemerken ist, dass bis etwa 4 Megohm die Entladungen einfach sind, dann beginnen sie intermittirend zu werden, wie Aussehen und Geräusch der Funken, namentlich aber auch photographische Aufnahmen deutlich erkennen lassen. Mit wachsendem Widerstand nimmt die Intermittenz immer mehr zu und bei einem gewissen, mit grösseren Funkenstrecken

zunehmenden Widerstand, werden die Beobachtungen ganz unregelmässig, sodass der Mittelwerth eigentlich keine Bedeutung mehr hat. Neben sehr grossen Ausschlägen des Galvanometers, die mit einem starken Zischen des Funkens verbunden sind, kommen ganz kleine, bei grössten Widerständen nahezu verschwindend kleine vor, die einem einfachen Funken zu entsprechen scheinen. In der Tab. 1 sind die Mittelwerthe aus diesen Beobachtungen mit einem Stern bezeichnet und es ist denselben der kleinste beobachtete Werth in Klammern hinzugefügt.

Nach Feddersen's¹⁾ Beobachtungen besteht das Bild der Entladungsfunken im rotirenden Spiegel bei sehr grossen Widerständen nur noch aus einer grossen Anzahl leuchtender Linien, während der schwachleuchtende Schimmer der eigentlichen Gasentladung fast ganz verschwindet. Darf man jene Linien den Metallfunken zuschreiben, wie es wahrscheinlich ist, so geht aus den mitgetheilten Zahlen hervor, dass die in jedem einzelnen dieser Metallfunken übergeführte Electricitätsmenge auch bei Condensatorfunken sehr klein ist, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Perrot's²⁾ beim Inductionsfunken.

Es lässt sich weiter aus den obigen Beobachtungen schliessen, dass die eigentliche Gasentladung mit wachsendem Widerstand bis zum Verschwinden abnimmt und zwar um so schneller, je kleiner die Funkenstrecke ist.

Endlich ergibt sich auch, dass bei derselben Funkenstrecke die entladenen Electricitätsmengen bei allen Widerständen, mit Ausnahme der grössten, den Capacitäten proportional sind. Die in Tab. 2 mitgetheilten Quotienten der Electricitätsmengen durch die zugehörige Capacität zeigen dies deutlich; die Abweichungen liegen durchweg innerhalb der Fehlergrenzen. Man darf diese Beziehung daher als für die einfachen Funkenentladungen streng gültig annehmen.

1) Feddersen, Beiträge zur Kenntniss des electrischen Funkens. Kiel 1857.

2) Perrot, Ann. de chim. et de phys. (3) 61. p. 200. 1861.

Tabelle 2.

Entladene Electricitätsmengen
Capacitäten in Volt.

Reihe	Capacität in 10 ⁻⁸ Mikrof.	0,0086	Leitungswiderstände in Megohm					
			0,75	1,34	3,10	6,10	12,20	
0,1 cm Funkenstrecke								
1	7,5	4870	4230	3770	2270	—	—	
2	12,0	5120	3770	2980	2180	—	—	
0,2 cm Funkenstrecke								
3	4,5	7980	6910	5820	4510	3040	—	
4	7,5	8390	7030	5880	4560	3280	—	
5	12,0	8270	7270	6020	4530	3010	—	
0,3 cm Funkenstrecke								
6	4,5	10890	9670	8820	6090	5110	2470	
7	7,5	10500	9360	8650	6150	4850	2090	
8	12,0	10680	9380	8660	6370	4840	1970	

6. Die Entladungspotentiale.

Zur Bestimmung der Entladungspotentiale mit Hilfe der bekannten Capacitäten der Leydener Flaschen benutzte ich die Thatsache, dass bei sehr grossen Widerständen im Funken nur eine sehr kleine Electricitätsmenge entladen wird. Die Flaschen wurden unter langsamem Drehen der Influenzmaschine geladen, bis die Funkenentladung durch einen grossen, eingeschalteten Widerstand (etwa 30 Megohm) erfolgte und durch eine kleine weitere Drehung, deren Grösse sich nach einigen Vorversuchen leicht bestimmen liess, die entladene Electricitätsmenge wieder ersetzt, das Potential also wieder bis nahe auf das Entladungspotential gebracht; eben bevor nun die neue Entladung durch den Funken erfolgen musste, wurden die Flaschen mittels des in Abschnitt 3 beschriebenen Ausladers durch das Galvanometer unter Ausschluss des Rückstandes vollständig entladen. Aus der Capacität und der entladenen Electricitätsmenge war das Entladungspotential zu berechnen. Diese Messungen wurden im Zusammenhang mit den im nächsten Abschnitte zu erwähnenden ausgeführt; dass sie brauchbare Ergebnisse lieferten, mag die folgende Zusammenstellung zeigen (Tab. 3), die ausser den verschiedenen von mir erhaltenen Werthen die entsprechenden für Messingkugeln von

1 cm Durchmesser von den Herren Paschen¹⁾, Baille²⁾ und Freyberg³⁾ gemessenen Potentiale enthält. Die beiden ersteren haben sich electrostatistischer Methoden bedient (eine electrostatische Potentialeinheit ist gleich 300 Volt angenommen), der letztere dagegen gleichfalls einer galvanometrischen.

Tabelle 3.

Entladungspotentiale in Volt.

Capacität in 10 ⁻³ Mikrof.	Funkenstrecke			
	0,1 cm	0,2 cm	0,3 cm	
4,5	—	—	11820	
7,5	—	—	{ 11470	
			{ 11770	
12,0	4770	8570	11400	
	4850	8440	11680	(Paschen)
	4570	8030	11200	(Baille)
	4660	9500	11700	(Freyberg)

Auch die Einzelbeobachtungen stimmen sehr gut miteinander überein; z. B. ergaben sich in einer Beobachtungsgruppe die Ausschläge:

104,2, 105,2, 103,0, 103,5, 105,2; Mittel: 104,22.

7. Die zurückbleibenden Ladungen.

Zur Berechnung der von den electricischen Kräften bei der Entladung geleisteten Gesamtarbeit ist ausser der Capacität und dem Entladungspotential oder der Anfangsladung noch die Kenntniss der zurückbleibenden Ladungen erforderlich. Ueber die Bestimmung derselben unabhängig von dem wiederauftretenden Rückstand ist in Abschnitt 3 das Nöthige bemerkt worden.

Tabellen 4—6 enthalten die Zusammenstellung der mit der grössten Capacität (12×10^{-3} Mikrofarad) und drei Funkenstrecken gewonnenen Zahlen. Die erste Spalte enthält die Leitungswiderstände des Schliessungsbogens r , die zweite die zurückbleibenden Ladungen q_1 , die dritte deren Quadrate q_1^2 . Aus den Zahlen der vierten Spalte, welche die Quo-

1) Paschen, Wied. Ann. 37. p. 81. 1889.

2) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) 25. p. 486. 1882.

3) Freyberg, Wied. Ann. 38. p. 250. 1889.

tienten q_1^2/r darstellen, ergibt sich, wenn auch nur mit sehr mässiger Annäherung, dass diese Quotienten von dem Widerstande r nahe unabhängig sind.

Tabellen 4—6.

Zurückbleibende Ladung in Mikroculomb.

0,3 cm Funkenstrecke. Temp. 17,9°. Bstd. 760 mm.

Capacität $12,0 \times 10^{-3}$ Mikrofarad.

$q_0 = 136,7$ Mikroculomb.

Widerst. in Megohm	q_1	q_1^2	$\frac{q_1^2}{r}$ Mikrocul. Ohm	$\frac{q_1^2}{4c^2 r}$
0,60	30,6	936	1560×10^{-6}	2,71
1,30	47,9	2294	1760 "	3,06
4,00	78,9	6225	1560 "	2,71
5,50	82,6	6823	1240 "	2,15
6,80	92,3	8519	1250 "	2,17
9,20	107,6	11580	1260 "	2,19
12,90	117,0	13690	(1060 ")	(1,84)
Mittel			1440×10^{-6}	2,50

0,2 cm Funkenstrecke. Temp. 17,0°. Bstd. 751 mm.

$12,0 \times 10^{-3}$ Mikrofarad: $q_0 = 102,9$ Mikroculomb.

0,90	30,5	930	1030×10^{-6}	1,79
3,20	53,8	2894	900 "	1,56
3,90	55,6	3091	790 "	1,37
5,40	64,8	4199	780 "	1,35
7,40	74,0	5476	740 "	1,28
10,10	87,4	7639	750 "	1,30
11,90	92,1	8482	(710 ")	(1,23)
Mittel			830×10^{-6}	1,44

0,1 cm Funkenstrecke. Temp. 17,2°. Bstd. 749 mm.

$12,0 \times 10^{-3}$ Mikrofarad; $q_0 = 57,2$ Mikroculomb.

0,90	22,1	488	540×10^{-6}	0,94
3,20	42,2	1780	560 "	0,97
3,90	45,2	2048	520 "	0,90
5,40	54,6	2981	550 "	0,95
7,40	57,2	3272	(440 ")	(0,76)
Mittel			540×10^{-6}	0,94

Die Ursache der Abweichungen von dieser Gesetzmässigkeit kann nur theilweise in Beobachtungsfehlern liegen, da sich in allen Reihen ein bestimmter Gang, nämlich eine Abnahme von q_1^2/r mit wachsendem r zeigt; sie ist indessen unschwer anzugeben und zweifellos in dem Auftreten der intermittirenden Entladungen zu suchen.

Nimmt man nämlich an, dass die erwähnte Gesetz-

mässigkeit, wie es wahrscheinlich ist, nur für die einfache Entladung streng gültig sei, so muss durch die nachfolgenden Theilentladungen, welche die nach der ersten zurückgebliebene Ladung verringern, eine noch stärkere und mit r wachsende Verminderung von q_1^2/r bewirkt werden. Wirklich zeigt sich die bei weitem grösste Abweichung bei dem grössten Widerstande, bei dem nach Tab. 1 die Entladungen schon ganz unregelmässig sind und die erste einfache Entladung wahrscheinlich schon verschwindend klein ist. Die entsprechenden Werthe von q_1^2/r sind daher auch eingeklammert und bei der Mittelnahme ausgeschlossen worden.

Erwähnt sei übrigens, dass auch Isolirungsfehler das Ergebniss in eben diesem Sinne beeinflussen würden.

Dass hier aber die erstere Ursache die hauptsächlich maassgebende ist, lässt sich dadurch beweisen, dass die Abweichungen wesentlich grösser ausfallen, wenn man das Entstehen intermittirender Entladungen befördert; dies geschieht aber dadurch, dass man die Funkenstrecke mit einer kleineren geschlossenen Hülle umgibt. In der Hoffnung, die Versuche regelmässiger zu erhalten durch Entfernen des Staubes, schloss ich die Funkenstrecke in einen etwa 5 cm langen und ebenso weiten Glaszylinder ein, in den durch einen längeren Wattepfropfen filtrirte Luft eingeführt wurde. Das Ergebniss war dem erwarteten entgegengesetzt; die Unregelmässigkeiten waren wesentlich grösser, als bei dem Funkenübergang in freier Luft, und es war leicht zu erkennen, dass

Tabelle 7.

Zurückbleibende Ladung in Mikrocoulomb.

0,3 cm Funkenstrecke. Temp. 16,9°. Bstd. 753.

$7,5 \times 10^{-8}$ Mikrofarad; $q_0 = 86,0$ Mikrocoulomb.

Widerstand in Megohm	q_1	q_1^2	$\frac{q_1^2}{r}$
0,62	18,7	350	560×10^{-6}
1,38	27,7	767	580 "
4,10	49,0	2401	580 "
5,60	50,6	2560	460 "
6,90	51,8	2683	390 "
9,40	55,8	3114	330 "
13,10	61,2	3745	290 "
19,60	69,2	4789	240 "

die Intermittenz der Entladungen bedeutend stärker geworden war. Tab. 7 enthält die Ergebnisse einer mit eingeschlossener Funkenstrecke ausgeführten Messungsreihe.

Der wesentlich stärkere Abfall von q_1^2/r mit wachsendem r vom Beginne der intermittirenden Entladung an, ist daraus unmittelbar ersichtlich.

Nach Abschnitt 5 ist die entladene Electricitätsmenge der Capacität proportional; dasselbe muss von der zurückbleibenden gelten, da das Entladungspotential von der Capacität unabhängig ist. Man darf mithin behaupten, dass für die einfache Entladung die Grösse:

$$k = \frac{q_1^2}{4rc^2},$$

eine von der Capacität c und dem Widerstande des Schliessungsbogens r unabhängige Grösse ist. In der letzten Spalte der Tabellen 4—6 ist dieselbe in Volt \times Amp. angegeben; wir werden später auf sie zurückkommen und ihre Bedeutung kennen lernen.

8. Die Joule'sche Stromwärme im Schliessungsbogen.

Die Methode, nach welcher die Joule'sche Stromwärme im leitenden Theile des Schliessungsbogens gemessen wurde, ist in Abschnitt 4 beschrieben. Bei diesen Messungen traten dieselben Unregelmässigkeiten, wie bei den übrigen, noch verstärkt auf; namentlich konnten die zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Resultate erheblich voneinander abweichen.

Es wäre daher, um streng vergleichbare Resultate zu haben, erwünscht gewesen, die Messungen der entladenen und zurückbleibenden Electricitätsmengen und der entwickelten Wärmemengen gleichzeitig anzustellen. Das hätte das Zusammenwirken mehrerer Beobachter erfordert, die mir nicht zur Verfügung standen.

Aus der grossen Zahl von Beobachtungen, die im wesentlichen alle denselben Gang zeigen und die gewonnenen Ergebnisse bestätigen, theile ich hier nur einige Reihen mit, die in unmittelbarem Zusammenhange (gleich vorher und nachher) mit den in den Tabellen 4 und 5 mitgetheilten Reihen erhalten wurden und mit diesen daher vergleichbar sind.

Tabelle 8—9.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Stromwärme } w = \int_0^{t_1} r i^2 dt \\ \text{Gesamtarbeit der Entladung } a = \frac{q_0^2 - q_1^2}{2c} \\ \text{Arbeit im Funken } f = a - w \end{array} \right\} \text{ in Joule.}$$

0,3 cm Funkenstrecke 12×10^{-8} Mikrofarad.

Widerstand r in Megohm	w	a	f
0,80	0,714	0,740	0,026
1,30	0,626	0,683	0,057
4,00	0,454	0,519	0,065
5,50	0,416	0,494	0,078
6,80	0,357	0,424	0,067
9,20	0,234	0,296	0,062
12,90	0,156	0,208	0,052

0,2 cm Funkenstrecke 12×10^{-8} Mikrofarad.

0,90	0,369	0,402	0,033
3,20	0,259	0,320	0,061
3,90	0,244	0,312	0,068
5,40	0,193	0,266	0,073
7,40	0,163	0,213	0,050
10,10	0,080	0,123	0,043
11,90	0,044	0,087	0,043

Die Tabellen 8 und 9 enthalten in Spalte 1 die Widerstände r , in Spalte 2 die entwickelten Wärmemengen $w = \int_0^{t_1} r i^2 dt$, wenn i die Intensität des Entladungsstromes zur Zeit t , t_1 aber die Entladungsdauer, für die Capacität 12×10^{-8} Mikrofarad. Ueber die Spalten 3 und 4 vergleiche den folgenden Abschnitt.

9. Die Entladungsarbeit im Funken.

Die im Abschnitt 6 und 7 mitgetheilten Zahlen erlauben die bei der Entladung von den electrischen Kräften geleistete Gesamtarbeit zu berechnen. Dieselbe ist, wenn q_0 die anfängliche, q_1 die zurückbleibende Ladung bezeichnen:

$$a = \frac{q_0^2 - q_1^2}{2c}.$$

q_0 ergibt sich aber aus dem Entladungspotential (Tab. 3) und der Capacität in bekannter Weise.

Macht man die wohl erlaubte Annahme, dass diese Arbeit ganz im Schliessungsbogen wieder erscheint, dass also

die bei der Entladung — abgesehen von der Rückstandsbildung — im Dielectricum des Condensators geleistete Arbeit verschwindend klein sei, so gibt die Differenz $a - w$ die im Funken geleistete Arbeit an.

Die Spalten 3 und 4 der Tabellen 8 und 9 enthalten die mit Hülfe der Tabellen 3, 4 und 5 berechneten Werthe von a und $f = a - w$, d. h. der Gesamtarbeit und der Funkenarbeit der Entladung.

Dieselben bestätigen das schon vor längerer Zeit von Hrn. Paalzow¹⁾ gefundene Ergebniss, dass die Funkenarbeit bei nicht oscillirender Entladung mit wachsendem Widerstande des Schliessungsbogens bis zu einem Maximum zu-, dann wieder abnimmt.

Es sei bemerkt, dass photographische Aufnahmen der Funken ein ebenso deutlich ausgesprochenes und nahe an derselben Stelle liegendes Maximum der chemischen Lichtwirkung nachweisen, das um so schärfer hervortritt, je mehr die Intermittenz der Entladungen ausgeschlossen wird.

Es schien mir erwünscht, dieses Ergebniss noch einmal in der von Hrn. Paalzow angegebenen Weise zu prüfen. Hr. Paalzow hat drei Methoden angewandt: Thermoelemente, Einführung eines Quecksilberthermometers in die Funkenstrecke, Einschliessung der Funkenstrecke in ein Luftthermometer. Die letzte Methode ist die einzige, mit der er das Maximum wirklich constatirt hat. Dieselbe ist nicht einwurfsfrei; zwar die mechanische Wirkung der Entladung, die man zugleich mit der Wärmewirkung misst, ist, wie auch Hr. Paalzow bemerkt, bei so grossen Widerständen, wie sie hier in Betracht kommen, sehr gering; aber die Reibung des abschliessenden Flüssigkeitsfadens muss bei den verhältnissmässig kleinen und kurzdauernden Druckkräften die Messung erheblich beeinflussen. An eine absolute Messung auf diesem Wege ist daher nicht zu denken, und man kann nur eine allgemeine Uebereinstimmung im Gange mit den obigen Bestimmungen erwarten. Dazu kommt aber noch, dass, wie bemerkt, durch das Einschliessen der Funkenstrecke die Entladungen erheblich beeinflusst und geändert werden,

1) Paalzow, Pogg. Ann. 127. p. 126. 1866.

was sich auch darin äussert, dass das Maximum der Funkenarbeit zu grösseren Widerständen verschoben wird; die Messungen mit dem Luftthermometer können daher auch nur mit den Messungen bei eingeschlossener Funkenstrecke verglichen werden.

Tabelle 10.

Stromwärme w
Gesammtarbeit a
Funkenarbeit f } in Joule.

0,3 cm Funkenstrecke; $7,5 \times 10^{-8}$ Mikrofarad.

Widerstand r in Megohm	w	a	f	Mit dem Luft- thermometer
0,62	0,460	0,470	0,010	4,4
1,33	0,409	0,442	0,033	5,3
4,10	0,311	0,333	0,022	7,0
5,60	0,278	0,322	0,044	7,5
6,90	0,267	0,314	0,047	8,1
9,40	0,220	0,285	0,065	9,0
13,10	0,195	0,243	0,048	6,0
19,60	0,138	0,174	0,036	3,6

Ich habe daher zu den Beobachtungen der Tab. 7 auch noch die entsprechenden Messungen von w ausgeführt, und mit den Werthen von a und f in Tab. 10 zusammengestellt. Die letzte Spalte dieser Tabelle gibt in einem willkürlichen Maass die Angaben des Luftthermometers aus einer grösseren Anzahl von Messungen mit etwas verschiedenen Widerständen interpolirt. Die Zahlen der beiden letzten Spalten zeigen in der That einen im ganzen übereinstimmenden Gang; namentlich liegt das Maximum in beiden an der gleichen Stelle.

Zu erwähnen ist noch, dass die Genauigkeit, mit welcher f aus den Messungen hervorgeht, ziemlich gering ist, da es sich als kleiner Unterschied zweier mit erheblichen Beobachtungsfehlern behafteter Grössen ergibt.

10. Die Dauer der Entladung.

Aus Feddersen's Beobachtungen¹⁾ lässt sich entnehmen, dass auch die Dauer der einfachen Entladung mit wachsendem Widerstande zunächst wächst, und zwar wahr-

1) Feddersen, Beiträge etc., Kiel 1857. p. 27; Pogg. Ann. 113. Taf. VII. Fig. 13—19. 1861.

scheinlich auch bis zu einem Maximum, da bei Eintritt der intermittirenden Entladung die Dauer der ersten Theilentladung wieder viel kleiner wird. Die Entladungsdauer würde danach also dasselbe Verhalten zeigen, wie die Funkenarbeit.

Die in den vorhergehenden Abschnitten mitgetheilten Daten gestatten nun für die Entladungsdauer wenigstens Näherungswerthe zu berechnen, die dieses Ergebniss bestätigen.

Man erhält nämlich aus den Integralen:

$$\int_0^{t_1} i^2 dt = \frac{w}{r} \quad \text{und} \quad \int_0^{t_1} i dt = q_0 - q_1$$

die zur Abkürzung mit B und A bezeichnet werden mögen, einen ersten Näherungswerth für die Entladungsdauer:

$$\tau_1 = \frac{A^2}{B} = \frac{r(q_0 - q_1)^2}{w}.$$

Derselbe wäre nur dann richtig, wenn die Stromintensität i während der ganzen Entladung constant bliebe. In Wirklichkeit wird i bei den hier benutzten grossen Leitungswiderständen eine in verschwindend kurzer Zeit bis zu einem Maximum ansteigende und dann allmählich abfallende Function der Zeit sein. Der obige Werth τ_1 ist daher kleiner, als die Entladungsdauer, und zwar um so mehr, je grösser der Abfall der Intensität, je kleiner unter sonst gleichen Umständen der Widerstand r ist.

Zu einem zweiten Näherungswerthe gelangt man durch die Annahme, dass der Abfall der Intensität von dem Maximalwerth geradlinig sei, d. h. dass i sich als eine lineare Function der Zeit darstellen lasse, etwa:

$$i = i_m - \alpha t,$$

wobei i_m den Maximalwerth von i bezeichnet. Diese Annahme wird im allgemeinen wieder um so näher zutreffen, je grösser r ist.

Für diesen Fall ist:

$$A = \int_0^{t_1} i dt = i_m t_1 - \frac{1}{2} \alpha t_1^2,$$

$$B = \int_0^{t_1} i^2 dt = i_m^2 t_1 - i_m \alpha t_1^2 + \frac{1}{3} \alpha^2 t_1^3,$$

$$A^2 = i_m^2 t_1^2 - i_m \alpha t_1^3 + \frac{1}{4} \alpha^2 t_1^4 = B t_1 - \frac{1}{12} \alpha^2 t_1^4,$$

also:
$$t_1 = \frac{A^2}{B} - \frac{1}{12} \frac{\alpha^2 t_1^4}{B},$$

oder da
$$\frac{1}{4} \alpha^2 t_1^4 = (i_m t - A)^2:$$

$$t_1 = \frac{1}{B} \{ A^2 - \frac{1}{4} (i_m t_1 - A)^2 \},$$

woraus sich für t_1 die quadratische Gleichung ergibt:

$$t_1^2 - \left(\frac{8B}{i_m^2} + \frac{2A}{i_m} \right) t_1 = -4 \frac{A^2}{i_m^2},$$

und endlich:

$$t_1 = \frac{8B}{i_m^2} + \frac{A}{i_m} - \sqrt{\left(\frac{8B}{i_m^2} + \frac{A}{i_m} \right)^2 - \left(\frac{2A}{i_m} \right)^2}.$$

Was i_m betrifft, so ist bei der Entladung ohne Funkenstrecke für hinreichend grosse Widerstände:

$$i_m = \frac{q_0}{rc}$$

bis auf ein zu vernachlässigendes Correctionsglied. Wir werden sehen, dass die Einschaltung der Funkenstrecke die Maximalintensität um einen mit r wachsenden Bruchtheil verkleinert, und werden weiter unten die Gleichung zur Berechnung von i_m ableiten.

Für hinreichend grosse Widerstände führen die beiden Gleichung für τ_1 und t_1 zu identischen Werthen dieser beiden Grössen.

Die Tabellen 11 und 12 geben eine Zusammenstellung der den Beobachtungen in den Tabellen 4 und 8, resp. 5 und 9 entsprechenden Werthe von τ_1 und t_1 , aus der hervorgeht, dass für die grössten Widerstände die Werthe τ_1 schon völlig genau sind, und welche die Beobachtungen Feddersen's bestätigen. Die Entladungsdauer erreicht mit wachsendem Widerstand gleichfalls ein Maximum, das für gleiche Werthe von r einzutreten scheint, wie das Maximum von f .

Die Gleichung für t_1 gibt nur dann reelle Werthe, wenn $3B/i_m^2 > A/i_m$ ist. Das trifft für die kleinsten Werthe von r nicht zu, und es folgt daraus, dass hier die Annahme eines geradlinigen Abfalles der Intensität nicht erlaubt ist. Indessen ist der Unterschied der beiden Grössen $3B/i_m^2$ und A/i_m in diesen Fällen klein, sodass man, wie es hier gesehen, das zweite Glied in dem Ausdruck für t_1 gegen das

erste bei mässiger Genauigkeit vernachlässigen kann; die beiden ersten Werthe von t_1 in jeder Reihe sind jedenfalls am wenigsten zuverlässig; um genauere zu finden, müsste die Stromintensität als Function der Zeit bekannt sein.

Tabellen 11—12.

Entladungsdauer in sec,

Funkenarbeit in der Zeiteinheit in $\frac{\text{Joule}}{\text{sec}}$.0,3 cm Funkenstrecke; 12×10^{-8} Mikrofarad.

Widerstand in Megohm	r_1	t_1	$\frac{f}{t_1}$
0,60	0,0095	0,0107	2,4
1,30	0,0164	0,0206	2,7
4,00	0,0294	0,0310	2,1
5,50	0,0388	0,0402	1,9
6,80	0,0376	0,0382	1,8
9,20	0,0333	0,0333	1,9
12,90	0,0321	0,0321	1,7

0,2 cm Funkenstrecke; 12×10^{-8} Mikrofarad.

0,90	0,0128	0,0148	2,2
3,20	0,0298	0,0392	1,5
3,90	0,0358	0,0468	1,5
5,40	0,0406	0,0492	1,5
7,40	0,0379	0,0391	1,3
10,10	0,0303	0,0403	1,4
11,90	0,0315	0,0315	1,4

Ich habe diese annähernde Berechnung der Entladungsdauer einer directen Bestimmung etwa mittelst rotirenden Spiegels, wie sie von Feddersen gemacht worden, vorgezogen, einerseits wegen der erheblichen Unsicherheit, mit der diese Bestimmung der Entladungsdauer nach der Leuchtdauer behaftet ist, sodann hauptsächlich weil sie für den vorliegenden Zweck nur dann von grösserem Werth gewesen wäre, wenn sie mit den übrigen Messungen von q_1 und w gleichzeitig hätte vorgenommen werden können, was mir nicht möglich war.

Die dritte Spalte der Tabellen 11 und 12 enthält den Quotienten f/t_1 , d. h. die Funkenarbeit pro Zeiteinheit. Auch diese erweist sich als nur in geringer Abhängigkeit von r stehend. Erwägt man die Unsicherheit, welche der Bestimmung sowohl von f , wie von t_1 anhaftet, und ferner den störenden Einfluss, den auch hier die intermittirenden Ent-

ladungen haben müssen, so darf man die Unabhängigkeit des Quotienten f/t_1 von dem Widerstand für die einfache Entladung wohl als sehr wahrscheinlich erachten.

11. Zur Theorie der Condensatorentladungen.

Bezeichnen q die Ladung der einen Belegung eines Condensators von der Capacität c zur Zeit t , so ist die Differentialgleichung für die Electricitätsbewegung in einem ununterbrochenen leitenden Schliessungsbogen vom Widerstand r und mit dem Selbstinductionscoëfficienten p bekanntlich:

$$(1) \quad \frac{q}{c} \frac{dq}{dt} dt + r \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 dt + p \frac{dq}{dt} \frac{d^2q}{dt^2} dt = 0.$$

Hierin stellt das erste Glied die Arbeit der electrischen Kräfte, das zweite die Joule'sche Stromwärme, das dritte die der Selbstinduction entsprechende Arbeit — sämtlich im Zeitelement dt — dar. Die Gleichung ist vollständig, falls keine andere Arbeit geleistet wird, z. B. Wärme (Siemens) oder Tonerregung (W. Thomson) im Dielectricum, oder wenn diese zu vernachlässigen ist.

Für den bei unseren Versuchen zutreffenden Fall, dass der Widerstand $r > 2\sqrt{p/c}$, d. h. grösser als der sogenannte Grenzwiderstand ist, lautet die vollständige Lösung dieser Differentialgleichung, die den Bedingungen

$$q = q_0 \quad \text{und} \quad \frac{dq}{dt} = 0 \quad \text{für} \quad t = 0 \quad \text{genügt:}$$

$$q = \frac{q_0}{2ap} e^{-\frac{rt}{2p}} \left\{ \left(ap + \frac{r}{2} \right) e^{at} + \left(ap - \frac{r}{2} \right) e^{-at} \right\},$$

wenn:

$$a = \frac{r}{2p} \sqrt{1 - \frac{4p}{r^2c}}$$

gesetzt wird.

Nimmt man die Richtung des positiven Entladungsstroms als positiv, so ist die Stromintensität zur Zeit t :

$$i = -\frac{dq}{dt} = \frac{q_0}{2ap} e^{-\frac{rt}{2p}} \left\{ e^{at} - e^{-at} \right\}.$$

oder:

$$i = \frac{v}{r \sqrt{1 - \frac{4p}{r^2c}}} e^{-\frac{rt}{2p}} \left\{ e^{at} - e^{-at} \right\},$$

wenn $v = q_0/c$ das Entladungspotential bezeichnet. Die Intensität erreicht ihren Maximalwerth nach der Zeit:

$$t_m = \frac{p}{r \sqrt{1 - \frac{4p}{r^2 c}}} \log \text{nat} \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{4p}{r^2 c}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{4p}{r^2 c}}}.$$

Für hinreichend kleine Werthe von:

$$\delta = \frac{p}{r^2 c},$$

d. h. für hinreichend grosse Werthe von r und $t \leq t_m$ kann man setzen:

$$i = \frac{v}{r} e^{-\frac{t}{rc}} (1 + 2\delta), \quad t_m = \frac{p}{r} (1 + 2\delta) \log \text{nat} \frac{1}{\delta},$$

und der Maximalwerth von i wird:

$$i_m = \frac{v}{r} (1 + 2\delta) (\delta^{\delta} - \delta).$$

Um zu zeigen, wie weit δ bei unseren Versuchen zu berücksichtigen ist, erwähne ich, dass für:

$$c = 4,5 \times 10^{-8} \text{ Mikrofarad}, \quad p = 0,008 \text{ Quadrant},$$

$$\text{und:} \quad r = 0,1 \text{ Megohm}, \quad t_m = 0,7 \times 10^{-6} \text{ sec.},$$

also gegen die mehrere Tausendstel Secunden betragende Entladungsdauer zu vernachlässigen, und dass:

$$i_m = 0,9987 \frac{v}{r}, \quad \text{also sehr nahe } \frac{v}{r} \text{ ist.}$$

Ist der Schliessungsbogen durch eine Funkenstrecke unterbrochen, so ist noch die in dieser geleistete Arbeit in die Gleichung (1) einzuführen. Es sei dieselbe gleich $k dt$ im Zeitelement dt , so erhält man für den unterbrochenen Schliessungsbogen die Differentialgleichung:

$$(2) \quad \frac{q}{c} \frac{dq}{dt} dt + r \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 dt + p \frac{dq}{dt} \frac{d^2 q}{dt^2} + k dt = 0.$$

Ueber k kann man verschiedene Annahmen machen. Betrachtet man, wie es bisher meist geschehen, die Funkenstrecke einfach als Widerstand, so ist k dem $(dq/dt)^2$ proportional zu setzen, und die Lösung von (2) unterscheidet sich von der von (1) nur durch einen anderen Werth des r .

Um die aus dieser Lösung sich nicht ergebende unvollständige Entladung durch Funkenstrecken zu erklären, hat

man die Zusatzhypothese gemacht, dass das Leitungsvermögen in der Funkenstrecke nur während der Entladung bestehe, und dass diese dann abbreche, wenn das Potential der Flasche bis auf dasjenige Entladungspotential herabgesunken ist, welches der durch die Entladung verdünnten Luftstrecke entspricht. Aber diese Hypothese ist nicht im Einklang mit der schon von Hrn. Paalzow festgestellten Thatsache, dass die Erwärmung in der Funkenstrecke mit wachsendem Widerstande bis zu einem Maximum zunimmt, während doch gleichzeitig die zurückbleibende Ladung immer grösser wird.

Ebensowenig ist eine andere von Edlund herrührende Hypothese, dass die Funkenstrecke wie eine electromotorische Gegenkraft wirke, im Stande, die Zunahme der zurückbleibenden Ladung mit wachsendem Widerstand genügend zu erklären. Nach dieser Hypothese wäre k proportional dq/dt zu setzen, und die hieraus folgende Lösung der Differentialgleichung (2) würde eine vom Leitungswiderstande unabhängige zurückbleibende Ladung ergeben.

Die schon aus Feddersen's und Paalzow's Arbeiten folgende Thatsache, dass Funkenarbeit und Entladungsdauer gleichmässig mit wachsendem Widerstand bis zu einem Maximum zunehmen, legt die andere Annahme nahe, dass die Funkenarbeit nur der Entladungsdauer proportional, oder dass k eine von der Zeit und der Stromintensität unabhängige Constante sei.

Diese Annahme scheint nicht recht vereinbar mit der Erfahrung, dass die Funkenstrecke während der Entladung und durch dieselbe verändert wird, und sie wird auch nicht streng richtig sein. Indessen darf man wohl annehmen, dass jene Veränderung zu Anfang sehr schnell erfolge und dann nur noch langsam fortschreite, so dass bei grossen Leitungswiderständen nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein nahezu stationärer Zustand eintrete; unter dieser Voraussetzung wird man auch die obige Hypothese als näherungsweise zutreffend annehmen dürfen. Leider scheitert eine ausgiebige Prüfung derselben zur Zeit an der Nichtintegrirbarkeit der Gleichung (2) für diesen Fall. Indessen lassen sich aus ihr doch einige Folgerungen ziehen, die mit der Erfahrung vergleichbar sind.

Zunächst ist aus den Mittheilungen des vorigen Ab-

schnitts ersichtlich, dass die Funkenarbeit in der Zeiteinheit für dieselbe Funkenstrecke nahe unabhängig vom Leitungswiderstand, resp. der Entladungsdauer ist, wie es unsere Hypothese verlangt, und dass sich die Abweichungen aus den Versuchsbedingungen genügend erklären lassen.

Ferner folgt aus Gleichung (2), dass für $dq/dt = 0$, d. h. zu Beginn und zu Ende der Entladung, da k von 0 verschieden ist, d^2q/dt^2 oder di/dt unendlich sein muss, oder mit anderen Worten, die Entladung setzt mit einer plötzlich wachsenden Intensität ein und bricht ebenso plötzlich ab, ungleich dem allmählichen, unendlich lange dauernden Verlauf der Entladung ohne Funkenstrecke; hiermit stimmt die beobachtete starke Verkürzung der Entladungsdauer durch Einschalten der Funkenstrecke, die ich auch für die Funkenentladungen des Inductoriums in einer früheren Arbeit¹⁾ nachgewiesen habe, überein.

Auch bei der oscillirenden Entladung muss die Funkenstrecke nach unserer Hypothese dieses plötzliche scharfe Abbrechen der Intensität bei jeder einzelnen Schwingung bewirken, an Stelle des allmählichen einer Sinuscurve folgenden Verlaufs; und in der That sprechen hierfür manche der photographischen Aufnahmen oscillirender Funkenentladungen mit Hülfe des rotirenden Spiegels, bei denen die einzelnen Theilentladungen durch scharfbegrenzte, völlig dunkle Zwischenräume getrennt sind.²⁾ Dass dies nicht immer der Fall, lässt sich leicht durch räumliche Ausdehnung und Verschiebung des Funkencanals, Nachleuchten u. s. w. erklären.

Durch Umformung der Gleichung (2) erhält man:

$$\frac{d^2q}{dt^2} + \frac{r}{p} \frac{dq}{dt} + \frac{q}{pc} = - \frac{k}{p} \frac{dq}{dt}.$$

Nun ist aber, wie wir sahen, für die einfache Entladung die Stromintensität $i = -dq/dt$ eine von dem fast augenblicklich erreichten Maximalwerthe an allmählich abnehmende Function der Zeit, die nur für den Beginn und das Ende der Entladung für $t = 0$ mit $t = t_1$, verschwindet. Innerhalb

1) Heydweiller, Wied. Ann. 38. p. 534. 1889.

2) Besonders schön z. B. bei Feddersen, Pogg. Ann. 116. Taf. I. Fig. 15. 1862.

gewisser hinreichend weit von jenen Endwerthen abliegender Grenzen kann man sich daher:

$$-\frac{k}{p} \frac{dq}{dt} = \frac{k}{pi}$$

nach steigenden Potenzen von t entwickelt denken. Alsdann erhält man eine Lösung der Differentialgleichung (2) von der Form:

$$q = \bar{q} + l + mt + nt^2 + \dots$$

$$\text{und:} \quad i = \bar{i} - m - nt - \dots$$

wenn man mit \bar{q} und \bar{i} die der Differentialgleichung (1) genügenden Werthe von q und i und mit l, m, n gewisse von t unabhängige hier nicht näher zu bestimmende Coëfficienten bezeichnet.

Es folgt daraus, dass die Intensität des Entladungsstroms durch die Einschaltung der Funkenstrecke um einen mit der Zeit wachsenden Betrag vermindert wird; auch dies ist in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen meiner Experimentaluntersuchung über die Funkenentladung des Inductoriums¹⁾, die ganz ähnlichen Gesetzen folgt, wie die Condensatorentladung.

Für die Maximalintensität i_m lässt sich diese durch die Funkenstrecke bewirkte Verringerung berechnen. Führt man in die Differentialgleichung (2) die Werthe:

$$\frac{dq}{dt} = -i \quad \text{und:} \quad \frac{d^2q}{dt^2} = i \frac{di}{dq}$$

ein, so erhält man:

$$i^2 \left(p \frac{di}{dq} + r \right) - \frac{iq}{c} + k = 0.$$

Nun ist für $i = i_m$:

$$\frac{d^2q}{dt^2} = 0 \quad \text{oder:} \quad \frac{di}{dq} = 0,$$

mithin erhält man für i_m die quadratische Gleichung:

$$i_m^2 - i_m \frac{q_m}{rc} + \frac{k}{r} = 0,$$

wenn q_m den Werth von q bezeichnet zu der Zeit $t = t_m$, bei der $i = i_m$ ist. Hieraus folgt:

1) Heydweiller, l. c. p. 548 ff.

$$i_m = \frac{q_m}{2rc} + \sqrt{\frac{q_m^2}{4r^2c^2} - \frac{k}{r}} = \frac{q_m}{2rc} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{4rc^2k}{q_m^2}} \right\}.$$

Das positive Vorzeichen der Wurzel ist zu nehmen, weil sonst für $k = 0$, d. h. ohne Funkenstrecke, $i_m = 0$ würde.

Nun sehen wir, dass für grosse Widerstände ohne Funkenstrecke t_m verschwindend klein ist, mithin ist in diesem Fall q_m sehr nahe gleich dem Anfangswerth q_0 der Ladung; das wird auch bei Einschaltung der Funkenstrecke gültig bleiben, da ja auch in diesem Fall das erste Ansteigen der Stromintensität sehr schnell geschieht. Es wird mithin für grosse Widerstände:

$$(3) \quad i_m = \frac{q_0}{rc} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{4rc^2k}{q_0^2}} \right\},$$

während ohne Funkenstrecke $i_m = q_0/rc$ ist; die Klammergrösse in (3) stellt also den von der Funkenstrecke herührenden Verkleinerungsfactor der Maximalintensität dar. Aus (3) folgt, dass für Werthe von r , die grösser sind als:

$$r_0 = \frac{q_0^2}{4c^2k} = \frac{v^2}{4k},$$

i_m imaginär wird. Wir wollen die physikalische Bedeutung dieses Imaginärwerdens untersuchen.

In Abschnitt 5 sahen wir, dass für die einfache Entladung die entladene Electricitätsmenge mit wachsendem Widerstand bis zum Verschwinden abnimmt, und dass es lediglich den auftretenden intermittirenden Entladungen zuzuschreiben war, wenn bei gewissen grossen Widerständen, die eine bestimmte Grenze überschritten hatten, überhaupt noch messbare Electricitätsmengen entladen wurden. Wir dürfen annehmen, dass wenn unsere Hypothese über die Wirkung der Funkenstrecke richtig ist, jener Grenzwiderstand, für den die einfache Entladung verschwindend klein wird, zusammenfällt mit dem Widerstand r_0 , jenseits welches die maximale Stromintensität i_m imaginär wird.

Für $r = r_0$ ist daher q_0 gleich der zurückbleibenden Electricitätsmenge q_1 und da für jeden Widerstand die Beziehung $q_1^2/4rc^2 = k$ (p. 326) gilt, so folgt, dass die durch diese Beziehung in Abschnitt 7 definirte Constante k identisch ist mit der in Gl. (2) eingeführten Grösse k , die gleich $q_0^2/4r_0c^2$ ist;

oder mit anderen Worten, die obige Constante k ist die in der Zeiteinheit im Funken geleistete Arbeit. Diese ist aber auch gleich der Grösse f/t_1 der Tabellen 11 und 12, und die Theorie ergibt mithin die Gleichheit dieser beiden Werthe.

Dass dieselbe, soweit die beschränkte Genauigkeit der Messungen es zulässt, durch diese bestätigt wird, ergibt die Vergleichung der bezüglichen Werthe in den Tabellen 4 und 11, resp. 5 und 12.

Die Gl. (3) ist auch diejenige, welche im Abschnitt 10 zur Berechnung der Maximalintensitäten gedient hat. Für k wurden dabei aus den Tabellen 4 und 5 folgende Werthe, und zwar $k = 2,6$ für 0,3 cm und $k = 1,6$ für 0,2 cm Funkenstrecke angenommen, da die dort angegebenen Mittelwerthe wahrscheinlich zu klein sind. Für den von der Funkenstrecke herrührenden Verkleinerungsfactor (Gl. 3) berechneten sich danach folgende Werthe:

	für $r = 0,6$	1,3	4,0	5,5	6,8 Megohm
und 0,3 cm Funken:	0,99	0,96	0,91	0,87	0,84
	für $r = 0,9$	3,2	3,9	5,4	7,4 Megohm
und 0,2 cm Funken:	0,98	0,93	0,91	0,87	0,82.

Die Widerstände r_0 , bei denen die einfache Entladung verschwindend klein wurde, ergeben sich mit den Werthen

von k :	1,0	1,6	2,6
für die Funkenstrecke:	0,1	0,2	0,3 cm,
$r_0 =$	5,7	11,5	12,5 Megohm,

eine natürlich nur annähernde Bestimmung, in Uebereinstimmung mit welcher sich aber aus dem in Abschnitt 5 Bemerkten und aus Tab. 1 ergibt, dass bei grösseren, als den hier angegebenen Widerständen die Entladungen wegen starker Intermittenz sehr unregelmässig und die (nicht immer auftretenden) einfachen Entladungen sehr klein werden.

12. Der Leitungswiderstand der Funkenstrecken.

Wenn es nunmehr auch zweifellos scheint, dass die Hauptwirkung der Funkenstrecke nicht einem Leitungswiderstande derselben zugeschrieben werden kann, so wäre doch noch die Frage, ob nicht ein kleinerer Theil der gesammten Funkenarbeit von Joule'scher Wärme des hindurchgehenden Electricitätsstromes herrühre. Hierüber geben die im Vorstehenden mitgetheilten Messungen keine Auskunft. Es

lässt sich aber auf Grund anderer Versuche zeigen, dass der eigentliche Leitungswiderstand und mithin auch die Joule'sche Wärme in der Funkenstrecke verhältnissmässig klein, und für unsere Versuche sogar verschwindend klein sind.

Man hat mehrfach die Schwingungsdauer der oscillirenden Entladungen gemessen und mit den theoretisch berechneten Werthen verglichen. Die bisher wohl genauesten diesbezüglichen Versuche unter Anwendung eines Luftcondensators haben vor kurzem die Herren Trowbridge und Sabine¹⁾ veröffentlicht.

Die Messungen wurden dabei unter Einschaltung einer Funkenstrecke vorgenommen, während der theoretischen Berechnung die Annahme eines leitenden Schliessungsbogens zu Grunde gelegt ist. Dies ist insofern berechtigt, als die Funkenstrecke jedenfalls die Schwingungsdauer nur dann beeinflussen wird, wenn sie einen erheblichen Leitungswiderstand besitzt. Trowbridge und Sabine nehmen an, dass der Leitungswiderstand des ganzen Schliessungsbogens (die Funkenstrecke also einbegriffen) gegen den Grenzwiderstand $2\sqrt{p/c}$ zu vernachlässigen sei und setzten demgemäss die Schwingungsdauer:

$$\tau = 2\pi\sqrt{pc},$$

während der genauere Werth ist:

$$\tau = \frac{2\pi\sqrt{pc}}{\sqrt{1 - \frac{r^2c}{4p}}},$$

also grösser, als jener, sobald r einen erheblichen Werth hat.

Bei den Versuchen von Trowbridge und Sabine war:

$$p = 39700 \text{ cm}, \quad c = \frac{5518}{9 \times 10^{10}} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^2,$$

$$\text{mithin:} \quad 2\pi\sqrt{pc} = 3,10 \times 10^{-6} \text{ sec.}$$

Die beobachtete Schwingungsdauer dagegen betrug im Mittel:

$$\tau = 3,137 \times 10^{-6} \text{ sec.}^2)$$

1) Trowbridge u. Sabine, *Phil. Mag.* (5) 30. p. 323. 1890.

2) Die Abweichungen von diesem Mittelwerth, welche die Verfasser Vorgängen im Dielectricum des Condensators zuschreiben, lassen sich wohl ungezwungener durch räumliche Verschiebungen der einzelnen Theilentladungen gegeneinander erklären.

Sieht man von Beobachtungsfehlern ab, und schreibt den Unterschied von 1,2 Proc. zwischen den beiden Werthen lediglich dem Einfluss von r zu, so würde daraus folgen, dass:

$$\frac{1}{4} \frac{r^2 c}{p} = \frac{1,2}{100} \quad \text{oder} \quad r = 27,7 \times 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} = 27,7 \text{ Ohm}$$

ist. Da der wirkliche Leitungswiderstand des Schliessungsbogens 1,5 Ohm betrug, so wäre demnach der Widerstand der 0,23 cm langen Funkenstrecke etwa gleich 26 Ohm.

Jedenfalls darf man aus den Versuchen entnehmen, dass er nicht von wesentlich höherer Grössenordnung sein kann und mithin gegen die bei unseren Versuchen benutzten Leitungswiderstände in der That vernachlässigt werden darf.

13. Zusammenfassung.

Es lassen sich nach Vorstehendem mit einer gewissen Annäherung folgende Gesetze für die einfachen Funkenentladungen von Condensatoren aufstellen, die freilich durch eintretende Intermittenz vielfach verdeckt werden.

1. Die entladenen Electricitätsmengen und ebenso die zurückbleibenden Ladungen sind bei allen Widerständen des Schliessungsbogens den Capacitäten proportional.

2. Die entladenen Electricitätsmengen nehmen bei wachsendem Widerstande bis zum Verschwinden ab.

3. Die zurückbleibenden Ladungen q_1 sind den Quadratwurzeln aus den Leitungswiderständen proportional. Es ist daher $k = q_1^2 / 4c^2 r$ für eine gegebene Funkenstrecke eine von der Capacität c und dem Widerstande r unabhängige Constante.

4. Die Arbeit in der Funkenstrecke ist der Dauer der Entladung nahe proportional und unabhängig von der Stromstärke.

5. Die obige Constante k ist nahe gleich der in der Zeiteinheit im Funken geleisteten Arbeit.

6. Der Leitungswiderstand kleiner Funkenstrecken (von einigen Millimetern Länge) ist von nicht wesentlich höherer Grössenordnung, als 10 bis 10^3 Ohm.

7. Die Hauptwirkung der Funkenstrecken auf die Entladung ist daher nicht dem Leitungswiderstand derselben zuzuschreiben, sondern einer für eine gegebene Funkenstrecke

in der Zeiteinheit nahe constanten, von der Stromintensität unabhängigen Arbeit, die vermuthlich zur Erhaltung der Entladungsspannung erforderlich ist.

Die Differentialgleichung, welche hiernach für die Funkenentladung von Condensatoren aufzustellen ist, ist zur Zeit nicht integrirbar. Die Folgerungen, welche sich daraus ziehen lassen, stimmen mit der Erfahrung überein.

Die vorliegende Arbeit bedarf noch nach mehrfacher Richtung der Ergänzung; vielleicht kann ich im Laufe der Zeit noch einiges dazu beitragen.

Hrn. W. C. Röntgen schulde ich für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der er die Mittel des hiesigen physikalischen Instituts für diese und andere Arbeiten zu meiner Verfügung gestellt hat, besten Dank.

Würzburg, im April 1891.

Nachträglicher Zusatz. Erst nach Absendung der vorstehenden Arbeit kam mir der ausführliche Bericht über Hrn. Miesler's Messungen der Schwingungsdauer oscillirender Condensatorentladungen¹⁾ zu Gesicht. Aus denselben würde sich ein noch kleinerer oberer Grenzwert für den Leitungswiderstand von Funkenstrecken ergeben, als der in Abschnitt 12 abgeleitete, wenn nicht möglicherweise bei diesen mit einem Glascondensator ausgeführten Versuchen die Leitungsfähigkeit des Dielectricums (Glas) im Condensator eine Herabsetzung der Schwingungsdauer bewirkt haben könnte.²⁾

1) Miesler, Wien Ber. 99. p. 579. 1890.

2) Vgl. Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874.

VII. Ueber die Periode sehr schneller electrischer Schwingungen; von E. Cohn und F. Heerwagen.

Die Entladung eines Condensators durch einen Draht von nicht zu grossem Widerstand ist bekanntlich oscillatorisch. Die Periode der Schwingungen ist bei verschwindendem Widerstand der Leitung:

$$T = A \cdot \pi \cdot \sqrt{pc},$$

wo p den Selbstinductions-Coëfficienten des Entladungskreises in magnetischem Maass, c die Capacität des Condensators in electrischem Maass, und A die Reductionszahl der beiden Maasssysteme (das Reciproke der Lichtgeschwindigkeit) bedeutet. Diese Gleichung, welche zuerst wohl von W. Thomson aufgestellt wurde, ist an Messungen von Feddersen, Schiller u. a. geprüft worden und hat sich dabei völlig bewährt. Die Schwingungszahlen stiegen bei diesen Versuchen bis zu ca. 1 Million in der Secunde.

Sehr viel schnellere Schwingungen hat dann Hertz hervorbringen und beobachten gelehrt. Die quantitative Untersuchung dieser Hertz'schen Schwingungen hat sich aber wesentlich nur mit der räumlichen Vertheilung, insbesondere der Messung von Wellenlängen, beschäftigt. Eine directe Messung der äusserst kleinen Schwingungszeiten ist bisher nicht gelungen. Man ist also für die Bestimmung dieser Grössen, sofern nicht etwa für eine bestimmte Ausbreitungsform die Fortpflanzungsgeschwindigkeit anderweitig bekannt ist, auf die Theorie angewiesen.

Auf solchem Wege glaubte Lecher¹⁾, mit Hülfe der von ihm gefundenen, ebenso eleganten wie genauen Methode zur Ausmessung electrischer Wellen, Schwingungsdauern

1) Lecher, Wien. Sitzber. 99. p. 340. 1890 u. Wied. Ann. 41. p. 850. 1890. — Hertz selbst hat die Theorie nur zu Rath gezogen, um über die Grössenordnung der Schwingungsdauer Aufschluss zu gewinnen; s. Wied. Ann. 31. p. 444. 1887 u. 34. p. 559. 1888.

und indirect Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bestimmen zu können. Das Princip seiner Rechnung ist das folgende: Zwei Drahtkreise sind in Resonanz; der erste von ihnen ist metallisch geschlossen und gibt durch directe Ausmessung die Wellenlänge. Der zweite ist an einer Stelle unterbrochen und endet dort in einen Condensator; aus ihm berechnet Lecher nach der oben angeführten Thomson'schen Formel die Schwingungsdauer. Beide Grössen zusammen ergeben dann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V' der Wellen längs den Drähten. Bei der Ausrechnung fand sich dieselbe identisch mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit V im freien Raum. Dieses Resultat schien um so interessanter, als die ersten Versuche von Hertz in dieser Beziehung Widersprechendes ergeben hatten, und die Frage, ob $V = V'$ sei, zur Zeit der Lecher'schen Versuche als eine offene betrachtet werden musste.

Die Berechnung Lecher's gibt aber zu Bedenken Anlass: Bei der Ableitung der Thomson'schen Gleichung wird vorausgesetzt, dass die Stromintensität in jedem Moment längs der ganzen Leitung dieselbe sei. In Lecher's Versuchen aber war die Drahtlänge des offenen Kreises vergleichbar mit der Wellenlänge, also waren in ihm gleichzeitig sehr verschiedene Schwingungszustände vertreten.

Es schien uns deshalb wünschenswerth, die Lecher'schen Versuche zu wiederholen unter möglichster Variation der Versuchsbedingungen: Veränderung der Wellenlänge, der Capacität des Condensators, der Form des Drahtkreises. — Wir haben dies ausgeführt und ein ziemlich umfangreiches Beobachtungsmaterial gesammelt. Aus demselben ging zunächst hervor, dass Lecher's Resultat als ein zufälliges angesehen werden muss, dass man auf dem gleichen Wege unter verschiedenen Versuchsbedingungen sehr verschiedene Werthe von V' erhält. Hieran ist nicht nur die unzulässige Annahme einer räumlich constanten Stromintensität, sondern auch, wie sich unten zeigen wird, die Verwendung einer unrichtigen Formel zur Berechnung des Selbstinductionscoëfficienten Schuld.

Es bietet sich aber zur Berechnung der Schwingungsdauer der folgende Weg: Nach den letzten Untersuchungen

von Sarasin und de la Rive¹⁾ dürfen wir als ein directes Ergebniss der Beobachtungen ansehen, dass einer bestimmten Schwingungsdauer eine bestimmte Wellenlänge entspricht, gleichviel ob die Ausbreitung der Wellen ungehindert im freien Raum, oder ob sie längs Metalldrähten stattfindet, dass also mit Benutzung der obigen Zeichen $V' = V$ ist. Dass aber andererseits V identisch mit $1/\lambda$ ist, steht für uns fest, sobald wir uns auf den Boden der Maxwell'schen Theorie stellen.

Mit diesem Werthe von V' ist nun aber sofort auch die Form der am Draht entlang gleitenden Welle festgelegt: Sie ist, wie Hertz²⁾ gezeigt hat, eine reine Transversalwelle, und durch Angabe der Schwingungsdauer und Amplitude völlig bestimmt. Man kennt also auch die electromagnetische Energie dieser Schwingung.

Es ist ferner leicht, die Energie der electrischen Oscillationen zu berechnen, die in einem cylindrischen Raum zwischen zwei unendlich ausgedehnten parallelen ebenen Leiteroberflächen möglich sind. Dieselbe ergibt sich unter den Versuchsbedingungen bis auf verschwindende Correctionen gleich der electrostatischen Energie desselben Condensators unter entsprechenden Verhältnissen.

Unter gewissen vereinfachenden Annahmen wird man dann zu folgendem Ansatz geführt:

a) die Energie beider Systeme (Drahtleitung und Condensator) hat eine von der Zeit unabhängige Summe;

b) die electromotorische Kraft zwischen den Drahtenden nächst dem Condensator ist identisch mit der electromotorischen Kraft zwischen den Condensatorplatten.

Dieser Ansatz entspricht völlig dem Thomson'schen. Er führt zu einer einfachen Beziehung zwischen Capacität, Selbstinductionscoëfficient und Wellenlänge (oder Schwingungsdauer), welche die Thomson'sche Formel als Grenzfall in sich begreift. — Diese Beziehung wird durch die Beobachtungen in befriedigender Weise bestätigt.

1) Sarasin u. de la Rive, Arch. des sc. Phys. et Nat. (3) 23. p. 557. 1890.

2) Hertz, Wied. Ann. 36. p. 19. 1889.

Versuchsanordnung.

Die von uns benutzte Beobachtungsmethode war die Lecher'sche. Durch ein grosses Ruhmkorff'sches Inductorium wird die „primäre Schwingung“ erregt. (Vgl. zum Folgenden Fig. 1.)

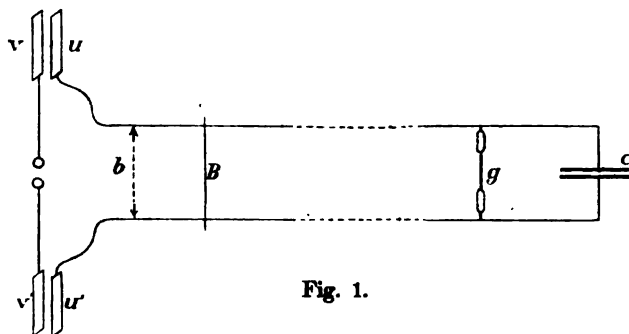


Fig. 1.

Zwei Messingstangen von je 31 cm Länge enden an den einander zugewandten Seiten in Messingkugeln von $3\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, zwischen denen beim Spiel des Inductoriums Funken von 0,5 bis 1 cm überspringen. An den äusseren Enden sind den Stangen zwei quadratische Platten vv' von 20 cm Seite angefügt. Ihnen gegenüber stehen, in ca. 6 cm Abstand durch hölzerne Rahmen fixirt, zwei ihnen gleiche Platten uu' , von denen zwei Kupferdrähte zunächst in kurzem Bogen, dann geradlinig und parallel in horizontaler Richtung weiterführen auf eine Strecke von ca. 11 m. Der Radius a der Drähte ist 0,1 cm, ihr Abstand b in einigen Versuchsreihen 10, in anderen 30 cm. Die Höhe über dem Fussboden beträgt 120 cm. Die Enden führen mit rechtwinkliger Biegung zu einem Kohlrausch'schen Plattencondensator c , dessen kreisförmige Platten den veränderlichen Abstand ϵ haben. Der Condensator ist entweder aus Platten vom Radius $r = 5$ cm und Dicke $d = 0,2$ cm, oder aus solchen vom Radius $r = 10$ cm und Dicke $d = 0,3$ cm gebildet. Das Holzgestell des Condensators steht auf einer Steinconsole. Das ganze System von Drähten und Platten, mit Ausnahme der „primären Schwingung“ soll als „secundärer Kreis“, die quadratischen Platten uu' desselben ins-

besondere sollen als „secundäre Platten“ bezeichnet werden. — Innerhalb jeder der beiden Hauptgruppen von Beobachtungen, welche zu den Drahtabständen $b = 10$ cm, resp. $b = 30$ cm gehören, wurden Veränderungen lediglich am Condensator c vorgenommen; im übrigen blieb sowohl der secundäre Kreis, wie seine Lage gegen die primäre Schwingung unberührt. — Hinzugefügt sind einige Beobachtungen, bei welchen zwischen secundären Platten und Drahtleitung noch Drahtschleifen von 100, resp. 200 cm Länge eingeschaltet waren.

Zwei beliebige gegenüberstehende Punkte der Paralleldrähte können durch eine „Brücke“ B aus Kupferdraht verbunden werden; der letztere ist geradlinig mit kurzen Biegungen an den Enden, mittelst deren er auf den Paralleldrähten ruht; seine Länge übertrifft also um wenige Centimeter den Abstand b .

An einer anderen Stelle wird zwischen die Paralleldrähte eine Geissler'sche Röhre g eingeschaltet. Diese Röhre bleibt im allgemeinen dunkel beim Spiel des Inductoriums, sobald die Brücke vorgelegt ist; sie leuchtet aber auf bei bestimmten Lagen von B und g . Dann finden electrische Schwingungen des Systems statt, für welche in der Brücke ein Knoten liegt. Die experimentelle Aufgabe besteht in der Aufsuchung dieser Knoten k . Ihre Lage wird mittelst Ablothen an einer Metertheilung abgelesen, die sich unter den Drähten auf dem Fussboden befindet. Der Anfangspunkt dieser Theilung ist willkürlich in der Nähe der secundären Platten gewählt. Die Lage des Endpunktes der Drähte am Condensator soll mit t bezeichnet werden.

Lecher selbst hat Röhren ohne Electroden benutzt. Es kam uns aber darauf an, auch sehr schwache Schwingungen messen zu können, und dann ist es unerlässlich, empfindliche Geissler'sche Röhren durch ihre eingeschmolzenen Electroden in metallische Verbindung mit den Paralleldrähten zu bringen. Wir haben uns durch mannigfache Controlen überzeugt, dass der Energieausgleich in der Geissler'schen Röhre die electrischen Schwingungen des Systems nicht messbar beeinflusst, — mit anderen Worten, dass sich zwei durch die Röhre verbundene Punkte für unsere Beob-

achtungen durchaus wie electrisch voneinander isolirte Punkte verhalten.

Die Beobachtungen wurden im verdunkelten Zimmer ausgeführt. Während ein Beobachter die Röhre im Auge behielt, verschob der andere in kurzen Absätzen die Brücke; war die ungefähre Lage eines Knotens gefunden, so wurden von ihr aus gleiche Verschiebungen nach beiden Seiten gemacht, die Helligkeiten bei beiden Seitenlagen gegen einander und gegen die Mittellage abgeschätzt; nach dem Ausfall dieser Schätzung die Mittellage verändert, und so durch Eingrenzen die Lage von k ermittelt. Die Weite der letzten Verschiebungen betrug für den Drahtabstand $b = 30$ cm in der Regel 6 cm nach jeder Seite, für $b = 10$ cm hingegen höchstens 4 cm und oft kaum 3 cm. Der mittlere Fehler für die Bestimmung eines einzelnen Knotens ist im Durchschnitt für die erste Gruppe auf etwa 3 cm, für die zweite auf kaum mehr als 1 cm zu schätzen.

Beobachtungsergebnisse.

Das Absuchen der Paralleldrähte mittelst der Brücke ergibt, wie Lecher gezeigt hat, eine unter Umständen beträchtliche Zahl von Knoten, die sich in folgender Weise in einzelne Gruppen gliedern. Die Knoten jeder Gruppe sind äquidistant, und eine Röhre, die sich im Intervall hinter dem letzten Knoten befindet, fährt fort zu leuchten, auch wenn man mehrere Knoten der Gruppe oder alle gleichzeitig überbrückt. Im Anschluss an die Ausdrucksweise der Akustik können wir sagen: Das System ¹⁾ kann mit seinem Grundton, sowie mit einer Anzahl von Obertönen schwingen. Man findet die Knoten aller dieser Partialtöne am vollständigsten und genauesten, indem man nach einer ersten orientirenden Durchmusterung je die geeignetste Stelle für die Röhre g aussucht. Diese ist im allgemeinen der Schwingungsbauch des betreffenden Tones in dem Intervall, welches dem gesuchten Knoten zunächst folgt. Es kann aber unter Umständen dieser Knoten sehr nahe bei dem Knoten einer anderen Schwingung liegen; derselbe kann dann gleichwohl fehlerfrei bestimmt werden, indem man die Röhre g auf

1) Freilich nur angenähert stets das gleiche System (vgl. unten p. 349).

einen Knoten der störenden Schwingung legt. In einzelnen seltenen Fällen freilich versagt auch dieses Hilfsmittel. Von diesen Fällen abgesehen haben wir stets sämtliche Knoten der vollständigen Reihe der Obertöne bis zu einer bestimmten Ordnungszahl aufgefunden, und zwar stets bis zum fünften, häufig bis zum sechsten Oberton.

Die Reihe dieser Obertöne ist nun keine harmonische; die äussersten Intervalle sind kleiner als die halbe Wellenlänge und im allgemeinen in irrationalen Verhältniss zu derselben. Sei λ die Wellenlänge und bezeichnen wir bei gegebener Form des ganzen Systems die Länge der äusseren Intervalle am primären und am Condensatorende bezw. durch:

$$z' = \varphi(\lambda) \quad \text{und} \quad z = f(\lambda)$$

und die gesammte „reducirte“ Drahtlänge durch l , so sind sämtliche mögliche Knoten k_n^i offenbar gegeben durch:

$$\begin{cases} z' + n\lambda_n + z = l, & n = 0, 1, 2, 3 \dots \\ s + k_n^i = z' + i\lambda_n = l - [z + (n - i)\lambda_n], & i = 0, 1, 2, \dots n, \end{cases}$$

wo s eine Constante.

Die reducirte Länge ist nicht identisch mit der tatsächlichen Länge der beiden parallelen Drähte; die letztere wird vielmehr vermehrt durch die Brücke und durch die Ansatzstücke, welche an beiden Enden die Verbindung mit den Platten herstellen. Die diesen Zusatzstücken äquivalente Drahtstrecke lässt sich aus den Abmessungen nicht genau berechnen, ja man wird nicht einmal ohne weiteres annehmen dürfen, dass sie für jede Wellenlänge dieselbe ist. Es bleibt also nur übrig, sie empirisch zu bestimmen. Wohl aber sind, wie leicht ersichtlich, für jeden einzelnen Wellenzug z z' l und s Constante. s ist der Abstand des Nullpunktes der Theilung vom „primären Ende“, vermehrt um die der halben Brücke äquivalente Zusatzlänge; man erhält also, indem man die Brücke verschiebt, die Wellenlänge richtig ausgedrückt durch $\lambda_n = k_n^{i+1} - k_n^i$. Aber man würde nicht genau den richtigen Werth erhalten, wenn man die Brücke bei k_n^i ruhen liesse und mittelst einer zweiten Brücke k_n^{i+1} bestimmen wollte, — wie dies oben der Einfachheit wegen und in Uebereinstimmung mit Lecher's Darstellung gesagt ist.

Den Gegenstand der Untersuchung bildet die Function $z = f(\lambda)$, in welche als Parameter die Constanten eingehen, durch welche das Drahtsystem und der Condensator definirt sind. Qualitativ ergeben die Versuche Folgendes: Seien zunächst die Condensatorplatten bis zur Berührung genähert ($\epsilon = 0$); dann ist auch der letzte Theilabschnitt des Wellenzuges metallisch geschlossen; er bildet eine volle Welle, und seine Länge wird gleich der Länge der übrigen sein, sofern man von den kleinen Abweichungen absieht, welche durch die unregelmässige Form des Endes bedingt sind: Alle Wellen haben am Condensatorende einen Knoten, dessen genaue Lage t sich aus jedem Wellenzuge durch Extrapolation ergibt. — Entfernt man jetzt die Condensatorplatten voneinander, so treten diese Knoten aus dem Condensatorende heraus und schieben sich gegen das primäre Ende; die Phase des Endpunktes t wächst von 0 aus; sie wächst weiter, je weiter man den Condensator öffnet, seine Capacität vermindert; sie erreicht ihren grössten Werth, der nahe bei 0,5 (Schwingungsbauch) liegt, wenn man die Capacität auf ihr Minimum reducirt, indem man die Paralleldrähte freientigen lässt.¹⁾

Zur Beurtheilung der Messungen ist eine graphische Darstellung aller Beobachtungen weitaus am geeignetsten; dieselbe erfordert jedoch einen so grossen Maassstab, dass ihre Mittheilung unmöglich ist; wir sind deshalb genöthigt, ein grösseres Zahlenmaterial vorzulegen und geben zunächst eine Reihe mit geschlossenem Condensator ($\epsilon = 0$). S. Tab. I.

Die ersten sechs Spalten geben die Knoten k_n^0 bis k_n^{n-1} der sechs ersten Schwingungen $n = 1, 2 \dots 6$, die letzten zwei Spalten geben die, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten, Werthe der Wellenlänge λ_n und des letzten Knoten k_n^n . Die Knoten k_1^0, k_5^0, k_6^0 fallen bereits in die Verbindungsstücke der Paralleldrähte mit den Platten des primären Endes und konnten deshalb nicht beobachtet werden. Unter die beobachteten k_n^i sind überall da, wo die Anzahl der Beobachtungen eine Controle gestattet, in Klammern die als wahrscheinlichste berechneten Werthe gesetzt.

1) Vgl. Sarasin u. de la Rive, Arch. des sc. phys. et nat. (3) 23. p. 113. 1890; u. Lecher l. c.

Tabelle I.

Abstand der Paralleldrähte $b = 10$ cm
 Grosser Condensator-Radius $r = 10$ cm
 Plattenabstand $s = 0$.

n	k_n^0	k_n^1	k_n^2	k_n^3	k_n^4	k_n^5	λ_n	$k_n^6 = t$
1	231							
2	75	574					499,0	1073
3	12 (12,7)	888 (866,7)	720 (720,7)				354,0	1074,7
4	—	253 (253,5)	529 (528,0)	802 (802,5)			274,5	1077,0
5	—	184 (183,6)	406 (406,7)	630 (629,8)	853 (852,9)		223,1	1076,0
6	—	131 (131,2)	320 (320,3)	511 (509,4)	697 (698,5)	888 (887,6)	189,1	1076,7

Es folgen zwei Beobachtungsreihen mit dem gleichen Drahtabstand und dem gleichen Condensator, dessen Platten aber jetzt den Abstand 0,5, resp. 2 cm besaßen.

Tabelle II.

Drahte:
 $b = 10$ cm
 $a = 0,1$ cm

Condensator:
 $r = 10$ cm
 $s = 0,5$ cm

Zur Rechnung:
 $q = 18,42$
 $c = 49$

n	k_n^0	k_n^1	k_n^2	k_n^3	k_n^4	k_n^5	k_n^6	λ_n	x_n	t
0	752									
1	211	1007						796	69,3	1076,3
2	71	559,5	(1048)					488,5	26,5	74,5
3	12 (11,3)	860 (861,3)	712 (711,3)	(1061,3)				350,0	13,7	75,0
4	—	253 (252,7)	523 (528,7)	795 (794,7)	(1065,7)			271,0	8,2	73,9
5	—	182 (182,1)	404 (404,2)	627 (626,3)	848 (848,4)	(1070,5)		222,1	5,5	76,0
6	—	130 (130,4)	319 (318,9)	508 (507,4)	696 (695,9)	884 (884,4)	(1072,9)	188,5	4,0	76,9

In Tab. II sind die nicht eingeklammerten Werthe der k_n^i beobachtet. Der Beobachtung entzogen sich, wie in Tab. I, die Werthe k_4^0 , k_5^0 , k_6^0 und aus gleichem Grunde k_3^2 , k_3^3 , k_4^4 , k_5^5 , k_6^6 . Die in Klammern beigefügten Werthe

der k_n und ebenso die λ_n sind, wie in Tab. I, als wahrscheinlichste Werthe berechnet. Die vorletzte Spalte enthält die Länge z der letzten, offen schwingenden Abtheilung, welche aus der später zu entwickelnden Formel:

$$\operatorname{tg} \frac{\pi z}{\lambda} = \frac{\lambda}{\pi q c}$$

für die zugehörige Wellenlänge λ folgt. In derselben ist:

$$q = 4 \log \operatorname{nat} \left(\frac{b}{a} \right).$$

c eine Grösse, welche als Capacität des Condensators bezeichnet werden kann. Die Werthe q und c stehen über der Tabelle. Die letzte Spalte enthält die aus der Lage des letzten Knotens und dem Werthe von z folgende Lage des Endpunktes $t = k_n + z_n$.

Tabelle III.

Drähte $b = 10 \text{ cm}$
 $a = 0,1 \text{ cm}$

Condensator $r = 10 \text{ cm}$
 $s = 2 \text{ cm}$

Zur Rechnung
 $q = 18,42$

n	k_n^0	k_n^1	k_n^2	k_n^3	k_n^4	k_n^5	k_n^6	λ_n	$c = 15,7$ z_n	$c = 16,3$ t
0	577									
1''	46	882						836	197,9	1079,9
1'	131	905						774	173,8	78,3
1	181	918						737	159,9	77,9
2	64	534	1001							
	(64,5)	(533,0)	(1001,5)					468,5	71,0	72,5
3	8	352	691							
	(8,8)	(350,3)	(691,8)	(1033,3)				341,5	39,1	72,4
4	—	246	514	781						
		(246,2)	(513,7)	(781,2)	(1048,7)			267,5	24,4	73,1
5	—	179	397	618	838					
		(178,3)	(398,1)	(617,9)	(837,7)	(1057,5)		219,8	16,6	74,1
6	—	128	315	501	—	877				
		(127,6)	(314,8)	(502,1)	(689,3)	(876,5)	(1063,7)	187,2	12,1	75,8

Die Tab. III ist wie Tab. II eingerichtet. Die mit den Ordnungszahlen 1'' und 1' bezeichneten Wellen wurden erhalten, indem man zunächst dem primären Ende Drahtschleifen von 2, resp. 1 m Länge in die Leitung einschaltete. Der Knoten k_6^4 konnte nicht bestimmt werden, weil der Knoten k_3^3 des Wellenzuges λ_3 ihm sehr nahe liegt, während

der einzige weitere Knoten k_3^3 der letzteren Welle ebenfalls mit einem Knoten k_6^6 von λ_6 nahe zusammen fällt.

Vor den bisher mitgetheilten Versuchen war bereits eine grössere Anzahl von Beobachtungsreihen mit dem Drahtabstand $b = 30$ cm angestellt worden. Die Genauigkeit derselben steht hinter derjenigen der späteren beträchtlich zurück. Sie genügen jedoch in Verbindung mit den genaueren Beobachtungen der anderen Gruppe, um die im Folgenden theoretisch entwickelte Beziehung zu stützen. Wir beschränken uns darauf, die Werthe der λ_n , z_n , t nebst den zur Berechnung benutzten q und c zu geben.

Tabelle IV.

$b = 30$, $a = 0,1$, $q = 22,82$, $r = 10$.

n	s = 0,5 c = 48			s = 2,0 c = 16,2			s = 4,0 c = 10,1		
	λ_n	z_n	t	λ_n	z_n	t	λ_n	z_n	t
1''	—	—	—	868	177	1090	882	226	1088
1'	—	—	—	808	156	85	777	208	86
1	—	—	—	770	144	88	738	187	86
2	500	23	1086	487	62	91	478	89	94
3	358	12	89	353	33	92	348	50	94
4	276	7	89	274	20	90	271	31	88
5	226	5	91	224	13	86	221	21	86

Tabelle V.

$b = 30$, $a = 0,1$, $q = 22,82$, $r = 5$.

n	s = 0,5 c = 15,5			s = 1,0 c = 9,3			s = 2,0 c = 6,1		
	λ_n	z_n	t	λ_n	z_n	t	λ_n	z_n	t
1''	859	180	1085	825	234	1086	800	273	1087
1'	802	160	88	769	210	84	747	248	86
1	763	146	84	733	194	87	709	230	87
2	482	63	84	472	92	84	462	120	84
3	350	34	88	345	52	88	338	71	83
4	273	21	88	268	32	81	265	46	84
5	222	14	86	221	23	88	218	32	85

Zur Berechnung der Versuche müsste, wie oben erwähnt, die electrostatische Capacität der Condensatoren bekannt sein. Genauer: seien die Electricitätsmengen der Platten e_1 und e_2 , die Potentiale U_1 und U_2 , die electrostatische Energie des Systems W_e' , sodass:

$e_1 = \beta U_1 - \gamma U_2$, $e_2 = \beta U_2 - \gamma U_1$ und $W' = \frac{1}{2}(e_1 U_1 + e_2 U_2)$,
 sei ferner, wie es bei den Versuchen der Fall war:

$$U_1 = -U_2 = \frac{U}{2}, \text{ und folglich } W' = \frac{1}{2} \frac{\beta + \gamma}{2} U^2;$$

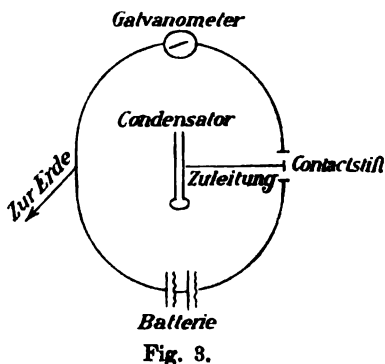
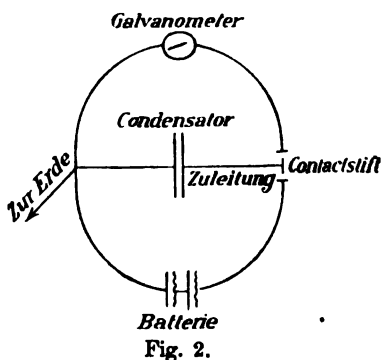
dann wurde gefordert die Kenntniss von:

$$c = \frac{\beta + \gamma}{2}.$$

Für den Kreisplattencondensator hat Kirchhoff gefunden¹⁾:

$$c = \frac{r^2}{4s} + \frac{r}{4\pi} \left[-1 + \log \frac{16\pi(\epsilon + d)r}{s^2} + \frac{d}{s} \log \frac{s + d}{d} \right],$$

wo r den Radius, ϵ den Abstand und d die Dicke der Platten bedeutet. — Die Ableitung dieser Formel ist aber an vereinfachende Voraussetzungen geknüpft, die bei unserer Anordnung nicht mehr zutreffen. Wir haben deshalb die Grössen c experimentell zu bestimmen gesucht. Bei der Kleinheit der zu messenden Capacitäten versprach folgende Methode die relativ besten Resultate. Eine Stimmgabel von 123,3 Vollschrwingungen trug an einer Zinke einen Contactstift, welcher während jeder Schwingung einmal den Condensator mit einer Kette von 30 Chromsäureelementen in Verbindung setzte, und ebenso oft die Entladung des Condensators durch ein empfindliches Galvanometer vermittelte. Für jede



Condensatoranordnung wurden zwei Bestimmungen gemacht: Bei der einen war eine Condensatorplatte dauernd zur Erde

1) Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 112.

geleitet, die zweite wurde abwechselnd geladen und entladen (s. das Schema Fig. 2); bei der anderen waren die Condensatorplatten miteinander verbunden, im übrigen aber isolirt (s. Fig. 3). Die erste Bestimmung liefert — zunächst in relativem Maass —: β , die zweite: $2(\beta - \gamma)$, je vermehrt um die Capacität des Zuleitungsdrahtes, die durch eine besondere Messung ermittelt und in Abzug gebracht wurde. Indem man ferner einen schwachen Theilstrom der gleichen Batterie stationär durch dasselbe Galvanometer sendet, erhält man aus den absoluten Werthen von Widerstand und Schwingungszahl die Capacitäten in absolutem Maass.

Die so gefundenen c sind in electrostatischem Maasse in Centimetern in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle angeführt; die nächste enthält die nach Kirchhoff berechneten Werthe; in der letzten endlich sind die Werthe c wiederholt, die sich über den Tabellen II bis V finden.

Tabelle VI.

s	c electrostat. gemessen	c nach Kirch- hoff ber	c aus Schwin- gungen abgeleitet
$r = 10$ {	0,5	56,9	55,5
	2,0	18,6	16,5
	4,0	11,8	9,5
$r = 5$ {	0,5	16,4	14,9
	1,0	10,0	8,3
	2,0	6,6	4,8

Eine Discussion dieser Zahlen wird im letzten Abschnitt gegeben werden.

In gleicher Weise wurde die Capacität C des Systems der zwei parallelen Drähte bei dem Abstand $b = 30$ cm bestimmt; die Beobachtung ergab für $L = 1075$ cm Drahtlänge: $C = 48,0$ cm; die Berechnung nach bekannten electrostatischen Formeln ($\beta = \gamma = L/(4 \log b/a)$ bei Vernachlässigung der Endcorrectionen) gibt: $C = 47,1$ cm.

Zur Theorie.

Das Folgende schliesst sich unmittelbar an den letzten Abschnitt des Hertz'schen Aufsatzes: „Die Kräfte electrischer Schwingungen, behandelt nach der Maxwell'schen

Theorie“¹⁾ an. Wir bedienen uns der dort benutzten Bezeichnungen.

Aus den Entwicklungen von Hertz²⁾ ergibt sich, dass den allgemeinen electrodynamischen Gleichungen³⁾ in dem Luftraum, welcher einen unendlich langen Kreiscylinder (einen Kupferdraht vom Radius a) umgibt, durch folgendes Werthsystem genügt wird:

$$(1) \begin{cases} R = B \sin nt \cdot \sin mz \cdot \frac{1}{\rho}, & P = B \cos nt \cdot \cos mz \cdot \frac{1}{\rho}, \\ m = nA. \end{cases}$$

Die Zeichen haben folgende Bedeutung: A ist die Constante der Grundgleichungen; t die Zeit; die z -Axe fällt zusammen mit der Axe des Cylinders; ρ ist ein zu z senkrechter Radiusvector. R ist die Grösse der electricischen Feldintensität, ihre Richtung ist in jedem Punkte die Richtung von ρ , sie soll positiv gerechnet werden in der Richtung der wachsenden ρ . P ist die magnetische Feldintensität; dieselbe verläuft senkrecht zu z und zu R , also in Kreisen um die z -Axe, und muss positiv gerechnet werden in dem Sinne, in welchem der Radius einer Rechtsschraube rotirt, während die Axe in der Richtung der wachsenden z vorschreitet.

Die Gleichungen stellen eine stehende electromagnetische Welle dar, deren Wellenlänge (Abstand von Knoten zu Knoten) $\lambda = \pi/m$ und deren Schwingungsdauer (Dauer der „vibration simple“) $T = \pi/n$ ist, und welche entstanden gedacht werden kann aus zwei in entgegengesetzter Richtung mit der Geschwindigkeit $1/A$ an dem Cylinder entlanggleitenden Wellen. — Hertz zeigt, dass die angegebene Form der Welle — bei welcher die electricischen Kraftlinien die Drahtoberfläche senkrecht treffen — einerseits nothwendig mit diesem Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit verknüpft ist; und dass sie andererseits für den Grenzfall eines „vollkommenen Leiters“ die einzig mögliche Kraftvertheilung bei jeder noch so hohen Schwingungszahl ist. — Wir wissen

1) Hertz, Wied. Ann. 36. p. 1. 1889.

2) Hertz, l. c. p. 18 ff.

3) Hertz, l. c. p. 2.

nun aus den Untersuchungen von Sarasin und de la Rive¹⁾, dass electromagnetische Wellen der von uns benutzten Schwingungszahlen sich an Kupferdrähten mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen, wie im freien Luftraum, d. h. eben mit der Geschwindigkeit $1/\lambda$. Wir sind also zu dem Schlusse berechtigt, dass für unsere Schwingungen erstens eine den Draht umgebende stehende Welle durch das Gleichungssystem (1) dargestellt wird, und dass zweitens für dieselben Schwingungen Kupfer bereits als ein „vollkommener“ Leiter zu betrachten ist. — Für Schwingungen von gleicher Periode hat endlich Hertz²⁾ experimentell bewiesen, dass sie in messbare Tiefen der Metallmasse nicht eindringen, — dass sie vielmehr die Drähte wie eine für sie undurchlässige Wand umspielen. Man ersieht am einfachsten mittelst der Poynting'schen Darstellung (s. unten p. 360 f.), in wie engem Zusammenhange diese Thatsache mit der von uns angenommenen Kräftevertheilung steht.

Diese letztere ist durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet: die electrische Intensität innerhalb einer jeden zu z senkrechten Ebene in jedem Moment dieselbe, als ob der Draht in seiner ganzen Ausdehnung mit ruhender Electricität von constanter Dichte geladen wäre (die aber für jede Ebene und für jede Zeit verschieden anzunehmen ist); — mit anderen Worten: sie leitet sich innerhalb jeder Schicht aus einem Potential φ ab, für das im Luftraum $\partial^2\varphi/\partial\rho^2 + 1/\rho \cdot \partial\varphi/\partial\rho = 0$, und auf der Drahtoberfläche stehen die electrischen Kraftlinien senkrecht.

Entsprechend ist die Vertheilung der magnetischen Intensität in jeder zu z senkrechten Ebene und für jedes t dieselbe, als ob in dem Drahte ein constanter Strom i flösse, (dessen Intensität aber für jede Schicht und jede Zeit verschieden angenommen werden muss). — Die magnetischen Kraftlinien fallen zusammen mit den electrischen Aequipotentiallinien.

Aus dem Gesagten folgt, dass das electromagnetische Feld, gebildet durch ein System von Wellen, welche eine beliebige Anzahl paralleler Drähte umgeben, sich ohne wei-

1) Sarasin u. de la Rive, l. c. p. 557.

2) Hertz, Wied. Ann. 37. p. 395. 1889.

teres aus dem electrostatischen Feld ableitet, welches dasselbe System von Leitern umgibt.¹⁾ — Sind insbesondere, wie in den Versuchen, zwei parallele Drähte gegeben, deren entsprechende Punkte sich in jedem Momente in entgegengesetzter Phase befinden, so ist die electricische Intensität in jeder Schicht $z = \text{constans}$ identisch mit derjenigen electrostatischen, welche von entgegengesetzt gleichen und gleichmässig vertheilten Ladungen auf den beiden Drähten herführen würde. Ist dann noch — wie es ebenfalls den Versuchen entsprach — der Radius der Drähte klein gegen ihren Abstand, so entsteht dieses Feld einfach durch Superposition derjenigen Felder, welche durch die beiden geladenen Leiter einzeln hervorgebracht wurden: die electricischen Kraftlinien werden von den Kreisen gebildet, welche (in Ebenen, die zu den Drahtaxen senkrecht) durch die Drahtaxen gehen, — die Aequipotentiallinien, und zugleich die magnetischen Kraftlinien, von dem System der Kreise, welche die senkrechten Trajectorien jener sind. — Die Werthe der electricischen und magnetischen Intensität, welche (R) und (P) heissen mögen, sind:

$$(1') \quad (R) = B \cdot \sin nt \cdot \sin mz \cdot \frac{b}{\varrho \varrho'}, \quad (P) = B \cdot \cos nt \cdot \cos mz \cdot \frac{b}{\varrho \varrho'},$$

wo ϱ' sich auf den zweiten Draht bezieht.²⁾

Die Electricitätsmenge auf der Länge dz ist:

$$(2) \quad de = 2\pi a \frac{R(a)}{4\pi} dz = \frac{B}{2} \sin nt \cdot \sin mz \cdot dz;$$

die Potentialdifferenz zwischen zwei gegenüberliegenden Punkten der beiden Drähte:

$$(3) \quad \Phi = 2 \int_a^b R \cdot d\rho = 2 B \cdot \log \frac{b}{a} \cdot \sin nt \cdot \sin mz;$$

die Capacität der Längeneinheit:

$$(4) \quad \alpha = \frac{de}{dz} \cdot \frac{1}{\Phi} = - \frac{1}{4 \log \frac{b}{a}}.$$

1) Dieselben statisch-dynamischen Analogien hat, von anderen Grundlagen aus, Stefan entwickelt; Wied. Ann. 41. p. 400. 1890.

2) Eine Zeichnung dieses Feldes, welche — in der bekannten Symbolik — zugleich die Grösse der Intensität darstellt, findet sich bei Mascart et Joubert, Électr. et Magnét. 1. § 136.

Ferner ist die Stromstärke i an der Stelle z :

$$(5) \quad i = 2\pi a \cdot \frac{P(a)}{4\pi} = \frac{B}{2} \cos nt \cdot \cos mz$$

Die electrische und magnetische Energie des Raumes τ , welcher durch zwei unendliche Ebenen: $z=0$ und $z=z$ begrenzt wird, drückt sich einerseits aus:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_e = \frac{1}{8\pi} \int_{\tau} (R)^2 \cdot d\tau = \frac{1}{8\pi} \int_0^z B^2 \sin^2 nt \cdot \sin^2 mz \cdot dz \cdot J, \\ W_m = \frac{1}{8\pi} \int_{\tau} (P)^2 \cdot d\tau = \frac{1}{8\pi} \int_0^z B^2 \cos^2 nt \cdot \cos^2 mz \cdot dz \cdot J, \\ \text{wo } J = \int_{\rho'=a}^{\infty} \frac{b^2}{\rho^3 \rho'^2} d\rho \end{array} \right.$$

und $d\rho$ ein Element einer zu z senkrechten Ebene ist.

Andererseits ist:

$$(7) \quad dW_e = \frac{1}{2} \Psi^2 \cdot \alpha \cdot dz.$$

Durch Vergleichung folgt:

$$(8) \quad J = 4\pi \log \frac{b}{a},$$

und weiter unter Benutzung von (6), (5) und (8):

$$(9) \quad dW_m = \frac{1}{2} i^2 \cdot q \cdot dz, \quad \text{wo } q = 4 \log \frac{b}{a} = \frac{1}{\alpha}.$$

q kann als Selbstinductionscoefficient der Längeneinheit des Doppeldrahtes bezeichnet werden. Wäre i längs dem ganzen Drahtsystem, von der Länge z , constant, so wäre $z \cdot q = z \cdot 4 \log (b/a)$ der Selbstinductionscoefficient der Strombahn; — und thatsächlich erhält man diesen Werth, wenn man in Maxwell's Formel¹⁾ den Strom in einer unendlich dünnen Oberflächenschicht concentrirt annimmt.

Die Gleichungen (6) ergeben, ausgeführt:

$$(6') \quad \left\{ \begin{array}{l} W_e = \frac{B^2}{4} \log \frac{b}{a} \cdot \sin^2 nt \cdot \left[z - \frac{\sin 2mz}{2m} \right], \\ W_m = \frac{B^2}{4} \log \frac{b}{a} \cdot \cos^2 nt \cdot \left[z + \frac{\sin 2mz}{2m} \right], \\ W = W_e + W_m = \frac{B^2}{4} \log \frac{b}{a} \cdot \frac{\sin 2mz}{m} \cdot \cos^2 nt + \text{constans}, \end{array} \right.$$

wo constans unabhängig von t .

1) Maxwell, Treatise 2. § 685. 1873.

Das anschaulichste Bild von den Vorgängen im electromagnetischen Felde gewinnen wir, indem wir mit Poynting die Wanderung der Energie betrachten. Wir erhalten¹⁾ die Aenderung der Energievertheilung, indem wir ausdrücken, dass in der zu (R) und (P) senkrechten Richtung durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit die Energiemenge:

$$\frac{1}{4\pi A} \cdot (R) \cdot (P) \sin [(R), (P)]$$

strömt in dem Sinne, in welchem die Axe einer Rechtsschraube vorschreitet, wenn ihr Radius aus der Richtung von (R) in die Richtung von (P) gedreht wird. Folglich strömt in unserem Falle durch eine zu z senkrechte Ebene in der Richtung der wachsenden z in dt der Energiebetrag:

$$(10) \left\{ \begin{aligned} dE &= \frac{B^2}{4\pi A} \cdot \sin nt \cdot \cos nt \cdot \sin mz \cdot \cos mz \cdot J \cdot dt \\ &= \frac{1}{A} \cdot B^2 \log \frac{b}{a} \cdot \sin nt \cdot \cos nt \cdot \sin mz \cdot \cos mz \cdot dt. \end{aligned} \right.$$

Führen wir die Wellenlänge $\lambda = \pi/m$ ein, so zeigt sich, dass die Bewegung der Energie verschwindet in Ebenen, deren constanter Abstand $\frac{1}{2}\lambda$ ist. Die Welle zerfällt in zwei gleiche Intervalle; in jedem derselben wogt die Energie zwischen den Grenzflächen hin und her, — zwischen beiden aber findet kein Austausch statt.

Unter Benutzung von (3) und (5) kann man der Gl. (10) ferner die Form geben:

$$(10') \quad dE = \frac{1}{A} \Psi \cdot i \, dt.$$

Denken wir uns in einem Knoten z_0 der electricischen Intensität die parallelen Drähte durch einen Querdraht verbunden und nun das System von dem constanten Strom i durchflossen, so wäre (wenn in der Strecke z bis z_0 sich keine electromotorischen Flächen befinden) $1/A \cdot \Psi \cdot i \, dt$ — das Product aus Potentialdifferenz der Enden und Electricitätsmenge — die Energie, welche dem Abschnitt zwischen z und z_0 in der Zeit dt zugeführt und dort in Wärme verwandelt wird. Poynting hat bereits gezeigt, dass und wie man die Wege dieser Energie im umgebenden Dielectricum findet, und dass der Draht dabei einzig

1) s. Poynting, Phil. Trans. f. 1884; II. p. 348.

die Function hat, die Energie als electromagnetische zu vernichten. — Auch in unserem Falle führt die Poynting'sche Auffassung zu dem gleichen einfachen Resultat: in den Abschnitt z bis z_0 wandert die Energie Ψ/A idt ein. Sie bewegt sich hier aber nicht senkrecht gegen den Draht, sondern gleitet an demselben hin, — und sie wird folglich nicht absorbiert, sondern pendelt mit unveränderlicher Stärke zwischen zwei Grenzlagen.

2. Betrachten wir ferner den Luftraum zwischen zwei parallelen, kreisförmigen Metallplatten, die im Abstand ε einander gegenüberstehen. Die Mittelnormale der beiden Platten werde zur x -Axe gewählt, ein Radius vector senkrecht zu x mit r bezeichnet. Dann genügt in dem cylindrischen Zwischenraum, — abgesehen von der Randzone, — das folgende System den allgemeinen Grundgleichungen und zugleich der Bedingung, dass die electrischen Kraftlinien senkrecht auf den Metalloberflächen enden:

$$(11) \quad X = B_1 \sin nt \cdot f(r), \quad P = -\frac{B_1}{m} \cos nt \cdot \frac{\partial f(r)}{\partial r}, \quad m = nA,$$

wenn $f(r)$ die Gleichung befriedigt:

$$(11) \quad \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + m^2 f = 0$$

und für $r = 0$ endlich bleibt. $f(r)$ ist demnach die Bessel'sche Function $J_0(mr)$, d. h.:

$$(11) \quad f(r) = 1 - \frac{(mr)^2}{2 \cdot 2} + \frac{(mr)^4}{2 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 4} - + \text{in infin.}$$

X ist die electrische Intensität; sie ist senkrecht zu den Platten gerichtet. P ist die magnetische Intensität; sie verläuft in zu x senkrechten Ebenen und in Kreislinien um die Axe. Sie ist positiv zu zählen in dem Sinne, in welchem der Radius einer Rechtsschraube rotirt, wenn ihre Axe nach $+x$ vorschreitet.

Daraus folgt für den Raum innerhalb der Cylinderfläche $r = r$ die electrische Energie:

$$(12) \quad W'_e = \frac{1}{8\pi} \int_0^r \varepsilon \cdot 2\pi r \cdot X(r)^2 \cdot dr = \frac{B_1^2}{8} \varepsilon r^2 \cdot \sin^2 nt \left[1 - \frac{(mr)^2}{4} + \frac{(mr)^4}{32} - + \dots \right]$$

oder (12) $W'_e = \frac{1}{4} c \cdot U(0)^2,$

wenn die electromotorische Kraft zwischen zwei gegenüberstehenden Punkten der Kreisscheiben:

$$(12') \quad \left\{ \begin{array}{l} B_1 \varepsilon \cdot \sin nt \cdot f(r) = U(r) \\ \text{und } \frac{r^2}{4\varepsilon} \left[1 - \frac{(mr)^2}{4} + \frac{(mr)^4}{32} - + \dots \right] = c \end{array} \right.$$

gesetzt wird. — Die magnetische Energie desselben Raumes ist:

$$(13) \quad W'_m = \frac{1}{8\pi} \int_0^r \varepsilon \cdot 2\pi r \cdot P(r)^2 \cdot dr = \frac{B_1^2}{8} \varepsilon r^2 \cdot \cos^2 nt \cdot \left[\frac{(mr)^2}{8} - \frac{(mr)^4}{48} + \dots \right].$$

Wir erhalten hieraus die Formeln der Statik, indem wir $mr (= \pi r / \lambda) = 0$ setzen. Dann wird X unabhängig von r ; $U(r) = U(0)$ die Potentialdifferenz zwischen den Platten, c die electrostatische Capacität; P und W_m werden gleich Null. Praktisch ist dieser Grenzfall erreicht, sobald für die Messungen $(mr)^2/4$ eine gegen 1 verschwindende Grösse ist. Diese Bedingung war in allen Versuchsreihen erfüllt, da im ungünstigsten Fall dieser Werth nur $1/144$ betrug.

3. Denken wir nun beide Systeme, — die Paralleldrähte unter 1. und den Condensator unter 2. — in metallische Verbindung und in diejenige gegenseitige Lage gebracht, die der Versuchsanordnung (Fig. 1) entspricht. Die z -Coordinationen längs den Paralleldrähten sollen gegen den Condensator hin wachsen, und die positive x -Richtung im Condensator soll von der Platte ausgehen, welche mit dem ersten Draht (auf welchen sich die Gleichungen (1) beziehen) verbunden ist, und welche die erste Platte heissen mag.

Wir wollen, um den Fall der Rechnung zugänglich zu machen, erstens voraussetzen, dass sich beide Systeme gegenseitig nicht beeinflussen, dass das electromagnetische Feld eines jeden dasselbe ist, als wenn das andere nicht vorhanden wäre; — und wir wollen zweitens bez. der Paralleldrähte annehmen, dass die Kräfte auch an den Enden der Drähte in derselben Weise vertheilt sind, wie in den mittleren Regionen. Bezüglich des Condensatorgebietes werden wir die entsprechende Annahme nicht machen dürfen, wissen wir doch aus der Electrostatik, wie beträchtlich die Randcorrectionen und der Einfluss der äusseren Seiten

der Platten für Condensatoren von den Dimensionen der unsrigen ausfallen. — Eine Berechnung dieser Correctionen aus den Grundgleichungen der Electrodynamik erscheint kaum möglich. Nachdem wir aber gesehen haben, dass die Capacität des inneren Gebietes unseres Plattencondensators, nach diesen Gleichungen berechnet, sich nur um einen unmessbaren Betrag von der electrostatischen Capacität unterscheidet, werden wir wenigstens versuchsweise die gleiche Annahme für den ganzen Condensator machen, und somit die nach statischen Methoden gemessene Capacität als genäherten Werth der für uns in Betracht kommenden ansehen dürfen.

Unter diesen vereinfachenden Annahmen können wir die folgenden beiden Bedingungen analytisch formuliren:

a) die electromagnetische Energie des gesamten Systems ist unveränderlich,

b) die electromotorische Kraft von dem Endpunkt des ersten zu dem des zweiten Paralleldrahtes ist identisch mit der (praktisch von r unabhängigen) electromotorischen Kraft von der ersten Condensatorplatte zur zweiten.

In den Gleichungen unter 1. ist z der Abstand eines beliebigen Drahtpunktes von einem Punkt, in welchem die electrische Intensität verschwindet, d. h. von einem Knotenpunkt. Lassen wir z jetzt die Coordinate des Endpunktes t bedeuten, so ergibt die Bedingung (a): $\Sigma W = \text{const.}$, nach (6'), (12'), (13) unter Vernachlässigung aller Glieder von der Ordnung $(mr/2)^2$:

$$(a) \quad \frac{B^2}{4} \log \frac{b}{a} \cdot \frac{\sin 2mz}{m} = \frac{1}{2} B_1^2 \cdot c \varepsilon^2; ^1)$$

und die Bedingung (b): $\Phi(z) = U$ nach (3) und (12'):

$$(b) \quad 2B \log \frac{b}{a} \cdot \sin mz = B_1 \cdot \varepsilon.$$

Die Combination beider Gleichungen ergibt:

1) Zu derselben Gleichung (a) kann man auch gelangen, indem man wie für die Paralleldrähte, so auch für das Condensatorgebiet, die Poynting'sche Gleichung aufstellt, und dann ausdrückt, dass es dieselbe Energie ist, welche aus jenem Gebiet auswandert und welche in dieses einwandert.

$$\frac{1}{m \cdot \operatorname{tg} mz} = c \cdot 4 \log \frac{b}{a},$$

oder unter Einführung der Wellenlänge $\lambda = \pi/m$:

$$(14) \quad \operatorname{tg} \frac{\pi z}{\lambda} = \frac{\lambda}{\pi c q},$$

worin $q = 4 \log(b/a)$ den Selbstinductionscoëfficienten der Längeneinheit der Paralleldrähte bedeutet.

An diese Gleichung knüpfen wir noch folgende Bemerkungen: es sei in einem gegebenen Stromkreis, — den wir uns bei $z = 0$ durch eine Brücke vervollständigt denken, — z klein gegen qc ; dann wird nach (14) πz auch klein gegen λ , und wir können die Tangente durch den Bogen ersetzen. Dadurch geht (14) über in:

$$(14') \quad \lambda^2 = \pi^2 \cdot qz \cdot c \quad \text{oder vermöge} \quad \frac{\lambda}{T} = \frac{n}{m} = \frac{1}{A}:$$

$$T = \pi A \sqrt{qz \cdot c}.$$

Dies ist aber nichts anderes, als die Thomson'sche Formel, da $qz = p$ der Selbstinductionscoëfficient des ganzen Stromkreises ist. — Auch entspricht der Ansatz (a) (b), mittelst dessen wir zu der Gleichung (14) gelangt sind, durchaus demjenigen, aus welchem man die Gleichung (14') erhält. — Setzt man nämlich in unseren Gleichungen $\pi z/\lambda = mz$ verschwindend klein und $qz = p$, so wird:

nach (5): $i = (B/2) \cos nt$ (unabhängig von z);

nach (6'): $W = W_m = \frac{1}{2} p i^2$ (die Energie des Schliessungskreises ist rein magnetisch),

nach (12') und (13): $W' = W_e' = \frac{1}{2} c U^2$ (die Energie des Condensators ist rein electric);

nach (3) und (5): $\Phi = -A \cdot p (\partial i / \partial t)$ (inducirte electromotorische Kraft).

Also wird der Ansatz:

$$(a) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} p i^2 + \frac{1}{2} c U^2 \right) = 0, \quad (b) \quad -A p \frac{\partial i}{\partial t} = U.$$

Die Verbindung von (a) und (b) ergibt:

$$(c) \quad i = A c \frac{\partial U}{\partial t}.$$

Die Gleichungen (a) und (c) sind aber diejenigen, welche den Ansatz für die Thomson'sche Formel bilden¹⁾ (bei

1) s. Thomson, Math. and phys. papers, I. p. 540.

Vernachlässigung der Joule'schen Wärme), und welche für U und i Schwingungen von der Periode T ergeben.

Der soeben besprochene Grenzfall entspricht bei gegebenem Schliessungskreis einem sehr grossen Werth der Endcapacität c . Setzen wir dieselbe umgekehrt verschwindend klein, so nähern wir uns der experimentellen Anordnung, bei welcher die Paralleldrähte frei endigen. Die allgemeine Gleichung (14) gibt für diesen Grenzfall:

$$(14'') \quad z = \frac{\lambda}{2},$$

d. h. am freien Ende liegt ein Schwingungsbauch. Diese Behauptung bestätigen alle Beobachtungen mit der gleichen Annäherung wie in dem akustisch entsprechenden Fall der offenen Pfeife, und der Grund der vorhandenen kleinen Abweichung ist offenbar der gleiche, wie dort.

Discussion der Beobachtungen.

Die allgemeine Gleichung (14) ist nun mit den Beobachtungen zu vergleichen. Wenden wir uns zunächst zu den Versuchen mit kleinerem Abstand der Paralleldrähte (Tab. I—III). Tab. I, für welche $c = \infty$ und folglich $z = 0$ ist, gibt die Lage des Endpunktes t direct. Die Zahlen der Tabelle scheinen anzudeuten, dass der Werth von t ein wenig steigt mit abnehmender Wellenlänge. Dies ist, wie oben schon angedeutet, keineswegs a priori ausgeschlossen. Indess liegen die Abweichungen an der Grenze des Messbaren, — um so mehr, als die erste Zahl (für $n = 2$) aus nur zwei Beobachtungen extrapoliert und daher mit dem $\sqrt{5}$ -fachen Fehler einer Einzelmessung behaftet ist. Sehen wir also von dieser möglichen Veränderlichkeit ab, und nehmen wir den Mittelwerth $t = 1075,5$ als den wahrscheinlichsten Werth für alle λ . Die Gleichungen, denen die Zahlen der folgenden Tabellen II und III genügen sollen, enthalten zwei Constanten: t (im Werth von $z_n = t - k_n''$) und c . Für die letztere Grösse ist nur ein angenäherter Werth aus den electrostatischen Messungen bekannt. Stellt man die Forderung, dass das Mittel der t -Werthe in jeder Tabelle mit demjenigen der Tabelle I (1075,5) zusammenfallen soll, so ist die zweite Constante c dadurch bestimmt. Man erhält für

$\varepsilon = 0,5 : c = 49$, und für $\varepsilon = 2 : c = 15,7$, und mittelst dieser Constanten die in die Tab. II und in die vorderen Spalten von Tab. III eingetragenen z - und t -Werthe. Die t der Tab. II zeigen gute Uebereinstimmung. In Tab. III finden sich jedoch Abweichungen, die durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden können. Man erhält hier eine genügende Constanz nur durch Werthe von c , die sehr nahe (d. h. mit einem Spielraume von höchstens $\pm 0,2$) bei 16,3 liegen; vgl. die letzten Spalten von Tab. III. Das Mittel der t -Werthe wird dann 1073,1 statt 1075,5; man wird aber diese Differenz nicht befremdlich finden, da durch das Auseinanderziehen der Condensatorplatten der Stromkreis entsprechend deformirt ist.

Die Beobachtungen bei dem grösseren Abstände der Paralleldrähte — Tab. IV und V — besitzen nicht die Genauigkeit der bisher besprochenen; die kleinen regelmässigen Abweichungen sowohl innerhalb der einzelnen Reihen, wie der verschiedenen Reihen gegen einander, verschwinden, sofern sie vorhanden sind, unter den zufälligen Fehlern. Es entspricht dem Genauigkeitsgrad dieser Beobachtungen, wenn wir fordern, dass jede der drei Beobachtungsreihen, welche je mit demselben Condensator und folglich bei merklich constanter Form des Stromkreises ausgeführt sind, im Mittel zu demselben Werth von t führe, und dass jede Reihe in sich möglichst gut übereinstimme. Diese Bedingungen führen zu den Mittelwerthen $t = 1089$ für den grossen und $t = 1085$ für den kleinen Condensator, und zu den Werthen der c und t , welche in die Tabellen IV und V eingetragen sind. Man findet in den Werthen der einzelnen Reihen keine systematischen Abweichungen, — und auch die Uebereinstimmung der einzelnen Zahlen mit dem der ganzen Gruppe gemeinsamen Mittelwerth erscheint nach Maassgabe der Beobachtungsfehler befriedigend. Die grösste Abweichung beträgt in der ersten Gruppe 5 cm, in der zweiten 4 cm. Es muss aber der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung im Durchschnitt auf ca. 3 cm geschätzt werden; und dieser Fehler überträgt sich, je nach der Zahl der Beobachtungen für ein bestimmtes λ mit seinem 1 bis $\sqrt{5}$ -fachen Betrage auf den extrapolierten Werth von t .¹⁾

1) Zu bemerken ist freilich, dass eine ganze Beobachtungsreihe, deren

Die Werthe c , welche zur Darstellung der Beobachtungen gedient haben, finden sich in Tab. VI¹⁾ vereinigt. Für zwei Condensatoren ($r = 10$, $s = 0,5$ und 2) sind Beobachtungsreihen bei verschiedener Form des Schliessungskreises gemacht; die zusammengehörenden Werthe der c sind in guter Uebereinstimmung. — Es sind ferner in Tab. VI diesen c -Werthen die electrostatisch gemessenen gegenüber gestellt. Die letzteren sind durchweg grösser als jene. Wir sind aber der Ansicht, dass diese Differenz im wesentlichen nicht durch einen wirklichen Unterschied zwischen der electrostatischen Capacität und der für unsere schnellen Schwingungen in Betracht kommenden Grösse hervorgebracht ist, sondern vielmehr sich aus einer Verschiedenheit der Versuchsbedingungen erklärt. Die Steinconsole, auf welcher der Condensator ruhte, scheint den schnellen Schwingungen gegenüber die Rolle eines Isolators zu behaupten, gegenüber den electrostatischen Kräften aber war dies offenbar nicht der Fall. Durch unsere Beobachtungen²⁾ wurden nämlich getrennt die electrischen Kraftlinien, welche von Platte zu Platte gehen, und diejenigen, welche von der Platte in den Raum hinausgesandt werden, bestimmt. Der Betrag der letzteren nun war stets beträchtlich grösser, als er hätte sein dürfen, wenn in der Nähe der Platten keine mit der Erde verbundenen Leiter sich befunden hätten. Die aus den electrostatischen Messungen berechneten c sind deshalb zu gross ausgefallen.

Andererseits liegt in der Kirchhoff'schen Entwicklung neben der Voraussetzung, dass sich keine fremden Leiter in endlicher Entfernung befinden, auch noch die, dass von der Innenseite der Condensatorplatten keine Kraftlinien in den Raum hinausgehen. Dies trifft zu, sobald s gegen r verschwindet, es trifft aber offenbar nicht mehr zu für unsere Condensatoren, — und die Kirchhoff'sche Formel musste demnach für dieselben zu kleine Werthe liefern. Diesen Ueberlegungen entsprechen im allgemeinen die Zahlenreihen

^t-Zahlen, aus unaufgeklärten Ursachen, aus dem Bereich der übrigen völlig herausfielen, verworfen wurde.

1) s. oben p. 12.

2) s. oben p. 12 f.

der Tab. VI. Es ist freilich nicht zu verkennen, dass die ersten der „aus Schwingungen bestimmten“ c (49,48) zu klein ausgefallen sind. Diese Werthe sind aber aus durchweg sehr kleinen Strecken z berechnet; hier musste der zwischen die Paralleldrähte hineinragende Condensator wesentliche Störungen hervorrufen.

Anhang.

Stellt man für jede der zwei grossen Gruppen, welche je derselben Anordnung der Paralleldrähte und des primären Endes entsprechen, die ersten, dem primären Ende zunächst gelegenen Knotenpunkte k_n^0 als Function der Wellenlängen λ_n graphisch dar, so zeigt sich, dass dieselben sich einer gleichmässig verlaufenden Curve einfügen, deren Charakter dem der Curven $k_n^n = f(\lambda_n)$ ähnlich erscheint. Die Ausrechnung ergibt, dass sich die Länge z' des ersten Intervalls wenigstens mit leidlicher Annäherung unter der Form (14):

$$\operatorname{tg} \frac{\pi z'}{\lambda} = \frac{\lambda}{\pi c' q}$$

darstellen lässt. Dabei erhält man für die in z' enthaltene Constante und für c' Werthe, welche mit der Form des ersten Intervalls verträglich erscheinen, wenn man den primären (die Funkenstrecke enthaltenden) Leiter in dieses Intervall einbegreift, und unter c' die Gesammtcapacität der zwei hinter einander geschalteten Condensatoren versteht, welche durch die Plattenpaare $u\ v$ und $u'\ v'$ (Fig. 1), gebildet werden. D. h.: die Dinge verhalten sich in erster Annäherung so, als wenn die Polkugeln des Inductoriums durch ein kurzes Leiterstück, statt durch den Funken verbunden wären. Dies wird erklärlich, wenn man annehmen darf, dass die Energie der primären Schwingung sich im Funken sehr schnell erschöpft, dass diese Schwingung sehr stark gedämpft ist. Sie wird dann nur einen ersten Anstoss geben für die Schwingungen des ganzen Systems von Leitern: (primärer Leiter + secundärer Kreis) = (Condensator c' am Anfang + Paralleldrähte + Condensator c am Ende), welche dasselbe dann, wenig beeinflusst durch den Ablauf der primären Schwingung, mit der ihm eigenthümlichen Periode vollführt.) Diese

Auffassung wird bestätigt durch die Beobachtung, dass die Lage der Knoten sich kaum merklich ändert, wenn man die Platten der primären Schwingung auf ihren Stangen gegeneinander schiebt, während sie mit den secundären Platten starr verbunden bleiben, — sehr stark dagegen, sobald man die relative Lage des primären und des secundären Plattenpaares ändert. Im ersten Fall wird die primäre Schwingung wesentlich, der gesammte Stromkreis aber wenig beeinflusst, im zweiten Fall ändert man den Condensator c' .

Dass man eine starke Dämpfung der primären Schwingung annehmen muss, hat bereits Hertz in seiner ersten Abhandlung betont, und zugleich darauf hingewiesen, dass der primären Schwingung keine scharf sich geltend machende Periode zukommt.¹⁾ In Uebereinstimmung hiermit haben Sarasin und de la Rive²⁾ experimentell nachgewiesen, dass die Wellenlänge der Schwingungen, die ein Hertz'scher Resonator anzeigt, lediglich durch diesen letzteren, nicht aber durch die primäre Schwingung bestimmt wird. — Gleich nach Hertz die primäre Schwingung dem Klang eines mit dem Hammer angeschlagenen Holzstabes, so verhält sich der Hertz'sche Drahtkreis wie die schwach gedämpfte, in der Tonhöhe unnachgiebige Stimmgabel.

Wir haben einige Beobachtungen gemacht, welche das Gesagte bestätigen und zugleich die Grenze zeigen, innerhalb deren es gilt: Rubens³⁾ hat mittelst einer exacten Methode bewiesen, dass, wenn man die Lecher'sche Brücke auf einen Knoten legt, jenseits derselben nahezu eine einfache Sinusschwingung besteht. Wir untersuchten nun die Region hinter der Brücke mit einem Hertz'schen Resonator. Wir hatten uns vorher überzeugt, dass derselbe aus dem die Paralleldrähte umgebenden Wellenzuge unter den verschiedensten Bedingungen stets eine Wellenlänge von ca. 186 cm heraus hob. Legten wir nun die Lecher'sche Brücke auf den Knoten der verschiedenen *dem Paralleldrachtsystem eigenthüm-*

1) Hertz, Wied. Ann. 31. p. 443 u. 446. 1887.

2) Sarasin u. de la Rive, Arch. des sc. phys. et nat. (3) 28. p. 113 u. 557. 1890.

3) Rubens, Wied. Ann. 42. p. 154. 1891.

lichen Schwingungen, so wies der Resonator hinter der Brücke die im Folgenden angegebenen Wellenlängen auf.

Tabelle VII.

Keine Brücke	$\lambda_b = 881$ $= 5 \times 176$	$\lambda_b = 864$ $= 2 \times 182$	$\lambda_b = 192$
190	176	179	190
184	173	189	191
187	187	187	190
185	—	185	—
$\lambda_r = 186$	178	186	190

In Tab. VII gibt die erste Spalte die „natürliche“ Wellenlänge für den Resonator, die folgenden die „erzwungenen“; in diesen letzteren Spalten bedeutet λ_b die Wellenlänge des Paralleldrahtsystems. Darunter stehen die einzelnen mit dem Resonator gemessenen Wellenlängen, in der letzten Zeile als λ_r die wahrscheinlichsten Werthe der letzteren Grösse. Man sieht deutlich, dass der Resonator der erregenden Schwingung etwas nachgibt. Dem Versuch, ihm eine grössere Abweichung von seiner Eigenschwingung aufzuzwingen, widerstand er: Als durch die Brücke ein Wellenzug von $\lambda_b = 165$ cm abgegrenzt wurde, gab der Resonator keine scharfen Intensitätsminima mehr.

Strassburg i. E., im März 1891.

VIII. *Zur Theorie der electrischen Schwingungen; von Franz Koláček.*

Der Nachweis des Satzes, dass electrische Wellen im Luftraume mit Lichtgeschwindigkeit fortschreiten, erfordert neben der Kenntniss der Wellenlänge, einer dank den bahnbrechenden Versuchen von Hertz gegenwärtig direct messbaren Grösse, noch die Kenntniss der Schwingungsdauer. Letztere berechnet man mit einer Formel, deren Herleitung in der gerade entgegengesetzten Annahme, jener der Fernkräfte wurzelt. Es bleibt fraglich — auch Hertz hat dies hervorgehoben, ob, und wie weit die für Flaschenoscillationen noch zulässige Formel für die gebräuchlichen Vibratoren gültig bleibt. Aber auch hiervon abgesehen, wird die Anwendung der Formel illusorisch, wenn man mit ihr die Periode eines gestreckten Vibrators ohne Endcapacitäten berechnen will. Solche kommen bei den berühmten Hohlspiegelexperimenten und auch als secundäre Receptoren in Verwendung. In diesem Aufsätze wird die Theorie eines solchen Vibrators, dessen Materie unendlich gut leitet, direct aus den Maxwell'schen Gleichungen hergeleitet. Die Oscillationen sind unter der gegebenen Voraussetzung rein periodisch, eine wesentliche Vereinfachung der Aufgabe.

I. Im Folgenden bedeuten $\alpha, \beta, \gamma, X, Y, Z, u, v, w$ die Componenten der magnetischen und electrischen Kräfte, sowie jene der Leitungsströme, die letzteren zwei Gruppen electrostatisch gemessen; $V = 3 \cdot 10^{10}$ ist die Weber'sche Zahl, λ die electrostatisch gemessene Leitfähigkeit der Vibratormaterie. Es bestehe Symmetrie um die z -Axe, sonach seien die Vibratoren Umdrehungskörper; $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ist der Werth der electrischen Kraft senkrecht zur Axe in einem Raumpunkte z , $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$. Der Continuitätsgleichung $\partial X/\partial x + \partial Y/\partial y + \partial Z/\partial z = 0$ genügt die Annahme:

$$(0) \quad Z \cdot \varrho = \frac{\partial \psi}{\partial \varrho}, \quad R \cdot \varrho = - \frac{\partial \psi}{\partial z}.$$

Die Substitution in die Maxwell'schen Gleichungen $\partial^2 X / \partial t^2 = V^2 \Delta X$, resp. $4\pi\lambda \partial X / \partial t = V^2 \Delta X$ ergibt:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{1}{V^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \quad (\text{für Luft}), \\ \frac{4\pi\lambda}{V^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \quad (\text{Metall}). \end{cases}$$

Aus den Definitionsgleichungen der magnetischen Kraft $\partial a / \partial t = V(\partial Z / \partial y - \partial Y / \partial z)$ etc. ergibt sich für den Grössenwerth der in Kreisen um die Axe verlaufenden magnetischen Gesamtkraft der Werth $\partial \psi / \partial t \cdot 1 / \rho V$ resp. $\psi \cdot 4\pi\lambda / \rho V$. Der erstere gilt für Luft, der zweite für das Metall. Es hat also ψ eine leicht auszusprechende physikalische Bedeutung.

Die Gleichungen (0) enthalten die Regel für ein einfaches Verfahren, den Werth der electricischen Kraftcomponente K zu finden, die in eine bestimmte Richtung s fällt. Es sei s' eine hierzu senkrechte Richtung, linkerhand gelegen, wenn man längs s vorwärtsblickt. Dann ist $K = +1/\rho \cdot \partial \psi / \partial s'$.

Die Bedingungen, denen ψ noch genügen muss, ergeben sich aus der Forderung, dass die Tangentialcomponenten der electricischen und magnetischen Kräfte continuirlich durch Grenzflächen hindurchgehen. In unserem Falle gilt für die Leiteroberfläche $(\partial \psi / \partial t)_e = 4\pi\lambda \psi_i$ und $(\partial \psi / \partial n)_e = (\partial \psi / \partial n)_i$. Der Index e bezieht sich auf Luft, i auf das Metall.

Es ist noch zu untersuchen, welche Bedingungen ausreichend sind, damit die Lösung für ψ eindeutig sei. Nach einem von Poynting herrührenden Satze bestimmt sich der in der Zeiteinheit erfolgende Zuwachs der Gesamtenergie, den ein bestimmter Raum durch eine ihn begrenzende Fläche empfängt, durch ein Flächenintegral folgender Eigenschaft: „Der durch jedes einzelne Flächenelement eintretende Betrag ist gleich dem Producte aus den in die Oberfläche fallenden Componenten der electricischen und magnetischen Kräfte, multiplicirt mit dem Sinus des Winkels, den sie miteinander bilden, und dividirt durch $4\pi V$.“¹⁾

Dieser Winkel ist in unserem Falle, wo die Grenzflächen Rotationsflächen sind, ein rechter, da die magnetische Kraft

1) Hertz, Wied. Ann. 36. p. 3. 1889.

in Parallelkreisen, die electrische in der Meridianebene verläuft. Der Zuwachs der Energie E in der Zeiteinheit ist dann eine mit dem Flächenintegrale:

$$\int d\omega \frac{\partial \psi}{\partial t} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial n} \cdot \frac{1}{\varphi^2}$$

proportionale Grösse. Es sei nun an der Oberfläche eines Luftraumes entweder ψ oder $\partial \psi / \partial n$ eine vorgeschriebene Function der Zeit, ferner sei ψ und $\partial \psi / \partial t$ zur Zeit $t = 0$ für jeden Punkt desselben gegeben. Sind ψ_1 und ψ_2 zwei diesen Bedingungen genügende Lösungen, so ist auch $\Psi = \psi_1 - \psi_2$ eine die Differentialgleichung befriedigende Lösung, für welche Ψ resp. $\partial \Psi / \partial n$ an den Grenzflächen dauernd Null bleibt. Demnach ist:

$$8\pi E = \iiint dx dy dz \frac{1}{\varphi^2} \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)^2 \right]$$

dauernd constant und immer Null, wenn es (wie hier für $t = 0$) einmal Null war. Daraus folgt, dass ψ_1 von ψ_2 nur um eine Constante verschieden sein kann, und damit die Eindeutigkeit der Lösung unter den angeführten Bedingungen.

In ähnlicher Weise ist ψ bis auf eine additive Constante ($= 0$) im Inneren des Leiters eindeutig bestimmt, wenn an der Grenzfläche ψ oder $\partial \psi / \partial n$ als Functionen der Zeit, und für $t = 0$ der Werth des ψ in jedem Punkte des Leiters bekannt ist. Da sich die durch die Oberfläche in denselben tretende Energie in Wärme und magnetische Energie (E_m) umsetzt, so muss, die Lösung $\Psi = \psi_1 - \psi_2$ vorausgesetzt, die Stromwärme durch den Abfall von E_m gedeckt werden; d. h. es ist:

$$\frac{\partial E_m}{\partial t} = - \iiint dx dy dz (u^2 + v^2 + w^2) h.$$

Nun ist für $t = 0$ überall $\Psi = 0$, also gleichzeitig $u = 0$, $v = 0$, $w = 0$, deshalb muss:

$$8\pi E_m = \iiint \frac{dx dy dz}{\varphi^2} \frac{\Psi^2}{V} \left(\frac{4\pi\lambda}{V} \right)^2$$

immer Null bleiben, da es ja nicht negativ werden kann. Also ist $\Psi = \psi_1 - \psi_2$ immer gleich Null. Es ist jedoch bei Problemen, in welchen ein Dielectricum mit einem Metall

in Wechselwirkung tritt, ein willkürliches Verfügen über ψ oder $\partial\psi/\partial n$ an der Grenzfläche ausgeschlossen. Angenommen, man sei im Stande für jeden der Körper eine Lösung zu finden, die den Zuständen zur Zeit $t=0$ und noch der Bedingung genügt, dass $\partial\psi/\partial n$ an der Grenzfläche beliebig als Function von t gegeben sei. Nach dem obigen ist das Problem immer eindeutig lösbar, wie beschaffen auch $\partial\psi/\partial n$ an der Oberfläche ist. Die Coëxistenz beider Körper erheischt indess das Erfülltsein der Bedingung $(\partial\psi/\partial t)_e = 4\pi\lambda\psi_i$, und diese Bedingung lehrt erst, welchen Eigenschaften $\partial\psi/\partial n$ an der Grenzfläche genügen muss. Hat man $\partial\psi/\partial n$ demgemäss bestimmt, so ist das Problem als gelöst zu betrachten.

II. Der Ausdruck, dass die Vibratormaterie vollkommen leitend sei, soll sagen, dass dieselbe sich von der im Dielectricum bestehenden Energie nichts zu eigen machen kann. Die Tangentialcomponente der magnetischen Kraft fällt in die Oberfläche, es muss daher mit Rücksicht auf den Satz von Poynting die Tangentialcomponente $\partial\psi/\partial n$ an der Leiteroberfläche verschwinden. Durch die Annahme $\psi=0$ im Inneren des Leiters wird dann wegen $\lambda = \infty$ der zweiten Grenzbedingung genügt.¹⁾ Auch bei dieser Vereinfachung ist das Problem für beliebig gegebene Vibratorformen nicht lösbar. Ausrechnen lässt sich jedoch folgendes Problem: „Es ist ein Vibrator gegeben, dessen Oberfläche durch ein Rotationsellipsoid begrenzt ist. Der zwischen seinen congruenten Hälften liegende Schlitz ist durch die Oberfläche eines confoc. Rotationshyperboloids begrenzt. Während der Oscillation existirt ein die Scheitel der Hyperbelflächen verbindender unendlich gut leitender Funke, dessen Oberfläche wir unbeschadet der Genauigkeit mit einem confoc. Rotationsellipsoid zusammenfallen lassen können, und dessen Halbaxe fast gleich ist dem Abstände der Brennpunkte.“

Wir wählen auf der z -Axe die zwei Punkte $z = -e$ und $z = +e$ zu Brennpunkten. Es sei $r^2 = (z + e)^2 + \varrho^2$,

1) Ueber den Grad der Genauigkeit, mit welcher diese Annahme bei wirklichen Leitern, beispielsweise bei Kupfer erfüllt ist, siehe Abschnitt IV dieses Aufsatzes.

$r_1^2 = (z - e)^2 + \rho^2$. Diese Radienvectoren r und r_1 führen wir an Stelle von z und ρ als indep. Variable ein.

Statt Gl. (1) haben wir:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \cdot \frac{1}{V^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r} \left(\frac{r^2 + r_1^2 - 4e^2}{r r_1} \right).$$

Wir setzen $\xi = (r_1 + r)/2$, $\eta = (r_1 - r)/2$. ξ, η sind die Halbaxen der durch einen Raumpunkt gehenden confocalen Kegelschnitte. Dieselben als independ. Variable eingeführt, erhält man:

$$\frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} (\xi^2 - e^2 - \eta^2 + e^2) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} (\xi^2 - e^2) - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} (\eta^2 - e^2).$$

Als Integral setzen wir $\psi = \sin. 2\pi/\tau \cdot (t + \vartheta) \cdot \Omega(\xi) \cdot H(\eta)$, wo Ω von ξ , H von η abhängt. Setzen wir $\mu = 2\pi/\tau V$ und verstehen unter ν eine noch zu bestimmende Constante, so muss gelten:

$$(2) \quad \frac{d^2 H}{d\eta^2} + \mu^2 H = \frac{\nu H}{\eta^2 - e^2},$$

$$(3) \quad \frac{d^2 \Omega}{d\xi^2} + \mu^2 \Omega = \frac{\nu \cdot \Omega}{\xi^2 - e^2}.$$

Die Grenzbedingungen, denen diese Grössen Ω , H genügen müssen, sind die folgenden: An der ellipsoidischen Oberfläche, welcher $\xi = a$ entspricht, sowie jener des Funkens $\xi = \bar{a}$, muss $\partial\psi/\partial n$ d. i. $\partial\psi/\partial\xi$, das ist $d\Omega/d\xi$ verschwinden, weil dort keine Tangentialkomponente der electrischen Kraft bestehen kann. 2) Aus gleichem Grunde muss für $\eta = \pm \bar{\eta}$, wo $2\bar{\eta}$ die Entfernung der Hyperbelflächenscheitel bedeutet, $dH/d\eta$ verschwinden. Nebenbei muss H für $\rho=0$, d. h. für $\eta = \pm e$ Null sein. Hiermit sind Punkte der Rotationsaxe gemeint, sofern sie ausserhalb des Ellipsoides gelegen ist, denn für diese würde sonst der durch $R = -(\partial\psi/\partial z)(1/\rho)$ bestimmte Werth der Radialkraft unendlich werden. Daher muss ψ und mit ihm H für jedes z , d. h. für $\eta = \pm e$ verschwinden. Der Werth der Z-Kraft oder $(\partial\psi/\partial\rho)(1/\rho)$ oder $\partial\psi/\partial r(1/r) + \partial\psi/\partial r_1(1/r_1)$ bleibt in diesen Gebieten endlich.

Diesen Bedingungen lässt sich folgendermaassen genügen. Es sei Ω_1 ein particuläres und

$$\Omega = \Omega_1 \int_{\xi}^{\xi} \frac{d\xi}{\Omega_1^2}$$

das vollständige Integral von (3). k ist eine Integrationsconstante.

Es hat dann:

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{d\xi} + \int_k^\xi \frac{d\xi}{\Omega_1^2}$$

für $\xi = a$ und $\xi = \bar{a}$ Null zu sein. Setzt man einmal $\xi = a$, das andere mal \bar{a} und zieht beide Gleichungen ab, so muss:

$$\int_{\bar{a}}^a \frac{d\xi}{\Omega_1^2} + \int_{\bar{a}}^a \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{d\xi} \right) d\xi$$

Null sein. Dies ergibt bei Rücksicht auf Gl. (3) die Bestimmungsgleichung des ν :

$$(4) \quad \nu \cdot \int_{\bar{a}}^a \frac{d\xi}{\xi^2 - e^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\Omega_1}{d\xi} \right)^2} = \mu^2 \int_{\bar{a}}^a \frac{d\xi}{\left(\frac{d\Omega_1}{d\xi} \right)^2}.$$

Für gestreckte Ellipsoide, wo a und \bar{a} wenig verschieden ist, lässt sich angenähert schreiben:

$$(4') \quad \nu \cdot \int_{\bar{a}}^a \frac{d\xi}{\xi^2 - e^2} = \mu^2 (a - \bar{a}).$$

Wenden wir uns zur Gleichung (2). In derselben bedeutet η soviel als $(r_1 - r)/2$. Hätte man $(r - r_1)/2$, also $-\eta$, das wir η' nennen wollen, an Stelle von η als indep. Variable eingeführt, so würde gelten:

$$(2') \quad \frac{d\Omega}{d\eta'^2} + \mu^2 \Omega = \frac{\nu \Omega}{\eta'^2 - e^2}.$$

Dasselbe $\Omega = f(\eta) = f(-\eta')$, welches der Gl. (2) genügt, genügt auch der Gl. (2'), und damit resultirt die Relation $f'''(\eta)f(-\eta) - f'''(-\eta)f(\eta) = 0$, welche integriert:

$$(5) \quad f''(\eta)f(-\eta) + f'(-\eta)f(\eta) = C \text{ und:}$$

$$(6) \quad f(-\eta) = f(\eta) e^{k \int_{f(\eta)f(-\eta)}^\eta \frac{d\eta}{f(\eta)f(-\eta)}}$$

ergibt.

Ist H_1 ein particuläres Integral von (2) und:

$$H = H_1 \int_{k_0}^{\eta} \frac{d\eta}{H_1^2}$$

das vollständige, so lässt sich k_0 , die Integrationsconstante, jedenfalls so bestimmen, dass H für $\eta = e$ Null wird. Laut (6) verschwindet dann H von selbst für $\eta = -e$. Aus (5) sehen wir, dass die Constante C , $\eta = e$ gesetzt, sich auf Null reduziert, und dass, wenn $dH/d\eta = f'(\eta)$ für $\eta = +\bar{\eta}$ verschwindet, es von selbst für $\eta = -\bar{\eta}$ verschwinden muss. Es genügt also, dass:

$$H = H_1 \int_{k_0}^{\eta} \frac{d\eta}{H_1^2}$$

für $\eta = +e$ und $dH/d\eta$ für $\eta = +\bar{\eta}$ verschwindet. Durch Elimination von k_0 resultirt eine Gleichung, die nur mehr (η, e, μ) und ν enthält. Setzt man ν aus (4) hierin ein, so gewinnen wir eine zur Bestimmung von μ dienende Relation $(\eta, a, \bar{a}, e, \mu) = 0$. Wir können demnach die mit dem Vibrator verträglichen Wellenlängen eruiren, wenn es gelingt, für die Gleichungen (2) und (3) particuläre Integrale in geschlossener Form anzugeben. Dies ist nun meines Wissens eine noch zu leistende Aufgabe, da die Gleichung $\partial^2 y / \partial^2 x = y f(x)$ nur in einzelnen Fällen, etwa wo sie die Riccati'sche Form annimmt, geschlossen integrirt werden kann.

Wohl aber lässt sich für H_1 eine nach Potenzen von $(e^2 - \eta^2)$ aufsteigende Reihe aufstellen, welche nachweisbar für $\eta^2 < e^2$, eine immer erfüllte Bedingung, convergirt. Dieses H_1 erfüllt zudem von selbst die Bedingung für $\eta = \pm e$ zu verschwinden, es genügt daher, in $dH_1/d\eta = 0$ statt η den Werth $\bar{\eta}$ und statt ν den etwa aus (4') hergenommenen und für gestreckte Vibratoren gültigen Werth einzusetzen, um die Gleichung für die Wellenlängen in Form einer Reihe zu bekommen. Eine andere Reihenentwicklung ist in der Form $\eta F(\eta^2)$ durchführbar.

Vom mathematischen Standpunkte ist die Lösung des Problems eine vollständige, sie bietet jedoch vermöge des complicirten Baues der Coëfficienten der Reihe keinen physikalisch verwerthbaren Ueberblick. Aus diesem Grunde ist die explicite Aufstellung der Reihe unterblieben, zumal das physikalische Interesse sich auf den Fall $\nu = 0$ beschränkt.

III. In diesem Falle hat man $d^2 \Omega / d\xi^2 + \mu^2 \Omega = 0$, $d^2 H / d\eta^2 + \mu^2 H = 0$. Das Integral ist:

$$\psi = \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta) \cdot \cos \mu (\xi - a) \cdot (C \cos \mu \eta + D \sin \mu \eta).$$

Nun hat ψ für $\psi = \pm e$, die Punkte des ausserhalb des Ellipsoides gelegenen Stückes der Rotationsaxe zu verschwinden. Dies gibt zwei Gruppen von Lösungen:

$$(A) \quad \begin{cases} \cos \mu e = 0 & \text{oder} \quad \tau V = \frac{4e}{2K+1} \quad \text{und} \\ \psi = \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta) \cos \mu (\xi - a) \cos \mu \eta, \end{cases}$$

$$(B) \quad \begin{cases} \sin \mu e = 0 & \text{oder} \quad \tau V = \frac{4e}{2K} \quad \text{und} \\ \psi = \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta) \cos \mu (\xi - a) \sin \mu \eta. \end{cases}$$

Hierin bedeutet K eine beliebige ganze Zahl. Beide Gruppen erfüllen die Bedingung $\partial \psi / \partial \xi = 0$ für $\xi = a$. Sie repräsentiren die mit einem geschlossenen metallischen Ellipsoid verträglichen electrischen Schwingungen, und entsprechen sohin dem Falle passend dünner Vibratoren, deren sehr enger Zwischenraum während der Oscillation durch den als sehr gut leitend vorausgesetzten Funken vollständig ausgefüllt wird. Die zur Gruppe (A) gehörige Grundschiwingung hat eine Wellenlänge, welche das Doppelte der Brennpunktsentfernung, angenähert dasselbe der ganzen Vibratorlänge, beträgt. Die Wellenlängen der Oberschwingungen der Gruppe (A) sind ungeradzahlig, jene der Gruppe (B) geradzahlig aliquote Theile derselben.

Behufs Untersuchung der Kräftevertheilung ersetzen wir in ψ die Grössen ξ und η durch ihre Werthe, und bekommen für die ungeradzahlig Schwingungen:

$$\psi = \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta) [\cos \mu (r - a) + \cos \mu (r_1 - a)],$$

für die geradzahlig:

$$\psi = \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta) [\sin \mu (r_1 - a) - \sin \mu (r - a)].$$

Die Kräfte R und Z bestimmen sich durch:

$$(7) \quad Z = \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \cdot \frac{1}{\varphi} = \frac{\partial \psi}{\partial r} \cdot \frac{1}{r} + \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \cdot \frac{1}{r_1}.$$

$$(8) \quad R = - \frac{\partial \psi}{\partial z} \cdot \frac{1}{\varphi} = - \frac{1}{\varphi} \left[\frac{z + e}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{z - e}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \right].$$

Zuvörderst sieht man, dass bei den geradzahligen Partialschwingungen für $r = r_1$ die Grösse ψ , und mit ihr die magnetische Kraft in der Mitte des Vibrators verschwindet. Die Normalkraft dagegen hat hierselbst einen nicht verschwindenden Werth. Genau entgegengesetzt ist es bei den ungeradzahligen Schwingungen; ψ verschwindet nicht, wohl aber die Normalkraft. Dieser charakteristische Unterschied gilt nicht blos in diesem speciellen Falle, sondern allgemein.

Die oben besprochene Function $H(\eta)$ hatte die Eigenschaft, dass, wenn sie für ein positives $\eta = e$ verschwindet, sie auch für $\eta = -e$ verschwinden muss. Dasselbe galt von $dH/d\eta$. Dieser Eigenschaft entspricht ein $H = \eta f(\eta^2)$ und ein anderes $H = F(\eta^2)$. Ersteres H verschwindet für $\eta = 0$, und mit ihm ψ und die magnetische Kraft in der Mitte des Vibrators, für $\partial H/d\eta$ ergibt sich $f(\eta^2)$, das für $\eta = 0$ nicht Null sein kann, da H und $f(\eta^2)$ blos für $\eta = e$ verschwinden muss. Dagegen bleibt H und ψ in der zweiten Gruppe für $\eta = 0$ von Null verschieden, und es verschwindet:

$$\frac{dH}{d\eta} = \eta \frac{\partial F}{\partial \eta}(\eta^2),$$

daher auch die Normalkraft für $\eta = 0$.

Daraus können wir schliessen, dass unsere Lösung angenähert richtig bleiben wird, wenn auch der Funke den ganzen Querschnitt des Vibrators nicht ausfüllt. Es zeigt sich dies auch in einem Vergleiche mit den Messungen. Hertz fand für einen Vibrator, dessen Form allerdings nur angenähert mit der Form des unserigen übereinstimmt, die halben Wellenlängen zu 33, 32, 33 cm. Der Vibrator war eine Stange von Cylinderform mit angesetzten Kugeln, und die Distanz der Enden betrug sammt Funkenstrecke (0,3 cm) 30,3 cm. So gross sollte die theoretisch berechnete halbe Wellenlänge sein.

Im Folgenden berechnen wir für unsere stehenden Schwingungen die Vertheilung der electrischen Kräfte auf der Oberfläche des Vibrators. Der Grössenwerth N dieser Normalkraft ergibt sich, wenn die Gleichungen (7) und (8) addirt und quadriert werden. Bequemlichkeits halber wird $2\partial\psi/\partial r$ durch $\partial\psi/\partial\xi - \partial\psi/\partial\eta$ und $2\partial\psi/\partial r_1$ durch $\partial\psi/\partial\xi + \partial\psi/\partial\eta$ ersetzt. An der Oberfläche ist wegen $\xi = a$

$\partial\psi/\partial\xi = 0$ und $\partial\psi/\partial r = -\partial\psi/\partial r_1 = -\frac{1}{2} \cdot \partial\psi/\partial\eta$. Nach Vollzug einiger Rechnungsoperationen folgt:

$$N = 2 \cdot \left(\frac{\partial\psi}{\partial r} \right) \cdot \frac{e}{\sqrt{(a^2 - \eta^2)(a^2 - e^2)}}.$$

Für die ungeradzahligen Schwingungen ist:

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{\mu}{2} \sin \mu \eta \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta),$$

für die geradzahligen $-\frac{\mu}{2} \cos \mu \eta \sin \frac{2\pi}{\tau} (t + \vartheta)$ einzusetzen.

Für die Grundschiwingung ist $\mu = 2\pi/4e$, die Normalkraft N wächst von $\eta = 0$, wo sie Null ist bis $\eta = e$, dem Ende des Vibrators, wo sie ihr Maximum erreicht. Links und rechts haben die Kräfte N entgegengesetztes Vorzeichen an symmetrisch gelegenen Punkten. Eine graphische Darstellung der Vibratorellipse mit der Reihe der senkrecht aufstehenden confocalen Hyperbeln ergibt ein anschauliches Bild der Kräftevertheilung. Sie entspricht angenähert, aber nicht genau den Excursionen eines in der Mitte eingeklemmten Stabes, oder einer beiderseits offenen Pfeife. Die Kräftevertheilung für die Partialschwingungen ergibt sich in gleich einfacher Weise.

Nebst dem Vibratorellipsoid gibt es noch andere confocale Ellipsoidflächen, für welche die electriche Tangentialkraft Null ist. Ihre Lage ist bestimmt durch $\sin \mu (\xi - a) = 0$, oder $\xi = a + K\pi/\mu$. Man kann dieselben metallisch machen. Die Entstehung reiner stehender Schwingungen ist an die Existenz einer solchen Fläche gebunden. Es besteht hier eine gewisse Analogie mit den stehenden Schwingungen in Kundt'schen Röhren. Dem schwingenden Stabende entspricht die Vibratoroberfläche, der regulirbaren Querwand das confocale Ellipsoid erwähnter Beschaffenheit. Für die Oberschwingungen existiren noch Hyperboloide, die metallisch gemacht werden können. Ihr Durchschnitt mit dem Vibrator erfolgt in den Knoten electriche Kraft.

Für solche z , gegen welche e verschwindend klein ist, gilt laut (7) . . (8) $R\rho + Zz = 0$; die Wellen sind transversal. Gleiches gilt für die Aequatorialebene, wo wegen $r = r_1$, $\eta = 0$, $R = 0$ bleibt. Die zum Vibrator parallel gerichtete electriche Kraft Z ist hier mit $\sin \mu (r - a)/r$ proportional.

Knoten derselben liegen in folgenden Abständen von der Vibratormitte:

$$\varrho = 0, \quad \frac{l}{2} \sqrt{2}, \quad 2 \cdot \frac{l}{2} \sqrt{\frac{8}{2}}, \quad 3 \cdot \frac{l}{2} \sqrt{\frac{4}{3}} \dots$$

Einfachheitshalber ist für a e gesetzt worden. Man sieht, dass erst für grosse Entfernungen die Knotendistanz gleich wird der normalen halben Wellenlänge $l/2$. Aehnliches gilt von der magnetischen Kraft.

Die vollständige Lösung des Problems erhält man durch Summirung der, den einzelnen Partialschwingungen entsprechenden Werthe des ψ . Jeder Summand enthält neben einer multiplicativen Constante A_k noch eine Phasenconstante ϑ_k [in $\sin 2\pi/\tau_k (t + \vartheta_k)$]. Dieselben hat man einer zur Zeit $t = 0$ bestehenden Vertheilung der electrischen und magnetischen Kräfte, also einem gegebenen ψ und $\partial\psi/\partial t$ anzupassen. Hiermit ergibt sich, wenn die Schwingungen stehende bleiben, ein Gesetz für die Stärke der Partialschwingungen, andernfalls der genaue Ausdruck für die Beschaffenheit der fortschreitenden Welle. Bestimmte Aussagen über die der Funkenbildung unmittelbar vorausgehenden Zustände lassen sich nicht machen. Man kann sich hiervon etwa folgende Vorstellung machen: Die Vertheilung der Kräfte ist zuerst eine statische, die magnetische Kraft, und mit ihr $\partial\psi/\partial t$ überall gleich Null, was für ϑ_k den Werth $\pi/2$ fordert. Die electrostatischen Kräfte stehen überall auf dem Leiter senkrecht. Eine Gruppe statischer Kraftlinien wird als Funke plötzlich zu einem, wie wir hier voraussetzen, sehr guten Leiter, wodurch mit den Bedingungen des Systems unverträgliche Zustände geschaffen werden, indem Kraftlinien in die Fläche des Leiters (Funkens) fallen. Diese Störung pflanzt sich als Welle electromagnetischer Energie in den Aussenraum fort, und zwar auf Kosten des früheren, beschränkten Vorrathes statischer Energie. Das Vorhandensein solcher Tangentialkräfte an der Vibratoroberfläche ist nach dem Satze von Poynting sogar wesentliche Bedingung dafür, dass electromagnetische Energie sich von da aus dauernd in den Aussenraum fortpflanzt. Ihre Vertheilung und Grösse ist jedoch keine willkürliche, vielmehr ist sie so zu treffen, dass die Werthe der tangentialen Kräfte beider Art

an der Stirnfläche der fortschreitenden Welle continuirlich in die Werthe übergehen, welche hier beim Eintreffen der Welle eben bestanden haben.

Für Vibratoren unserer Art ist anzunehmen, dass der feine Schlitz nahezu ausschliesslicher Sitz der electrostatischen Energie gewesen ist. Bis zu der Zeit, wo ein Raumpunkt von der Wellenfront getroffen wurde, waren hier alle Kräfte Null.

Unsere, sogleich näher zu besprechende fortschreitende Welle¹⁾:

$$\psi = \frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{\tau} \left(t + \frac{\pi}{2} - \frac{\xi - a}{V} \right) \cos \mu \eta$$

erfüllt in der That die Bedingung, dass für $t = (\xi - a)/V$ der Werth von $\partial \psi / \partial \xi$ und $\partial \psi / \partial t$ an der ellipsoidischen Wellenfront Null wird.

Der für die stehenden Schwingungen aufgestellte Werth des $\psi = \sin 2\pi/\tau \cdot (t + \vartheta) \cos \mu (\xi - a) \cos \mu \eta$ zerfällt in zwei Summanden. Der erste²⁾:

$$\frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{\tau} \left(t + \frac{\pi}{2} - \frac{\xi - a}{V} \right) \cos \mu \eta$$

entspricht Wellen, die von kleineren zu grösseren ξ , also in den Raum hinauslaufen. Der zweite:

$$\frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{\tau} \left(t + \frac{\pi}{2} + \frac{\xi - a}{V} \right) \cos \mu \eta$$

entspricht rückkehrenden Wellen, die an einem metallischen confocalen Ellipsoid von der Halbaxe $\bar{\xi} = a + K\pi/\mu$ reflectirt worden sind. In der That lässt sich die zweite Welle auch in der Form:

$$\frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{\tau} \left[t + \frac{\pi}{2} - \frac{2(\bar{\xi} - a) - (\xi - a)}{V} \right] \cos \mu \eta$$

schreiben. Ist $\bar{\xi}$ unendlich gross, d. h. die reflectirende Fläche sehr weit, so wird in endlichen Zeiten, vor Eintritt der stehenden Schwingung nur die erste Welle:

$$\frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{\tau} \left(t + \frac{\pi}{2} - \frac{\xi - e}{V} \right) \cos \mu \eta$$

bestehen. Wir setzten $e = a$, um die weitere Rechnung für den, ohnehin gestreckten Vibrator, bequemer durchzuführen

1) Wir beschränken uns auf die Grundschiwingung.

2) ϑ ist dem Obigen zufolge $= \pi/2$ gesetzt.

zu können. Für Punkte der Aequatorialebene ($\eta = 0$) kann e durch $\rho \cotg \varphi$, und ξ durch $\rho / \sin \varphi$ ersetzt werden. Dabei ist ρ die Entfernung von der Vibratormitte, und φ der Winkel, den eine vom Brennpunkte zu ihm gezogene Richtung mit der Rotationsaxe einschliesst. Der durch $\partial \psi / \partial t (1/\rho V)$ definirte Werth der magnetischen Kraft, gleichwie die der Vibratoraxe parallele Componente electrischer Art Z erweisen sich proportional mit dem Ausdrücke:

$$\sin \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{\rho}{V \cotg \frac{\varphi}{2}} \right).$$

Die Kräfte beiderlei Art pflanzen sich demnach in der Aequatorialebene mit einer variablen, für $\varphi = 0$ unendlich grossen Geschwindigkeit fort, die erst bei $\varphi = 90^\circ$, somit für weite Entfernungen von der Vibratormitte den normalen Werth $3 \cdot 10^{10}$ cm annimmt.

In seinen allerersten, diesen Gegenstand betreffenden Versuchen unterwarf Hertz einen secundären Kreis der gleichzeitigen Einwirkung von Draht- und directen Wellen. Die hier auftretenden Erscheinungen lassen sich mit unserer Theorie auch für den Fall in Einklang bringen, wenn die Drahtwellen, conform mit der Maxwell'schen Theorie, sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen.

IV. Die Bedingungsgleichung für die Continuität der Tangentialcomponente der magnetischen Kraft an der Oberfläche des Leiters gestattet den Genauigkeitsgrad zu prüfen, mit welchem unsere Voraussetzung richtig ist, dass die gewöhnlichen guten Leiter als unendlich gut leitend anzusehen sind. Wir ersetzen in dem mathematischen Ausdrücke obiger Bedingung $\partial \psi_e / \partial t = 4\pi \lambda \psi_i$, λ durch $V^2 \cdot \sigma : 10^9$, wo $V = 3 \cdot 10^{10}$, und σ die auf Quecksilber als Einheit bezogene Leitungsfähigkeit des Vibratormetalls bedeutet. ($\partial \psi_e / \partial t$) [in Luft] ist als periodische Grösse von derselben Grössenordnung, wie $\psi_e \cdot 2\pi/\tau$. Damit ergibt sich ψ_i/ψ_e als Grösse von der Ordnung $1:2.3 \cdot \sigma(\tau V) 10^9$. Für Kupfer ($\sigma = 50$) und Wellenlängen $\tau V = 100$ cm ist ψ_i im Innern des Leiters der $3 \cdot 10^9$ te Theil seines Werthes in Luft. Wir setzten, $\lambda = \infty$ annehmend, ψ_i gleich Null, und sehen, dass

dies bei wirklichen Leitern sehr genau eintrifft. In ähnlichem Sinne wird es gestattet sein, den Funken als unendlich gut leitend anzunehmen, sei auch seine Leitungsfähigkeit mehrere tausende Mal schlechter, als jene des Kupfers. Verfolgen wir die entgegengesetzte Annahme, und sprechen dem Funken jede Leitfähigkeit ab. Unser Problem in Abschnitt II ist dann so zu formuliren: Es ist ψ so zu bestimmen, dass $\partial\psi/\partial n$ für $\eta = \pm \eta$ und $\xi = a$ verschwindet. Damit ist wohl $H(\eta)$ eindeutig bestimmt, nicht aber Ω . Wir nehmen deshalb noch an, dass der Funke, welcher in der Richtung der (stärksten) Kraftlinie entstand, diese Eigenschaft während seiner Existenz beibehält. Dann muss die normale Componente $\partial\psi/\partial \eta$ längs der Funkenoberfläche für jedes η verschwinden, was nur für $\Omega = 0$ möglich ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass daselbst die magnetische Kraft den Werth Null annimmt. Dieser Forderung entsprechen nur die geradzahigen Partialschwingungen. Die thatsächlich beobachtete ungeradzahige Grundschiwingung wird theoretisch unmöglich, und damit ist der Beweis geliefert, dass der Funke die Rolle eines Leiters spielt.

Brünn, im März 1891.

**IX. Ueber die Spectra der Elemente der zweiten
Mendelejeff'schen Gruppe;
von H. Kayser und C. Runge.**

(Im Auszuge mitgetheilt von den Herren Verfassern nach den Abhandl.
der Berl. Acad. d. Wiss. 1891.)

Von der ersten Mendelejeff'schen Gruppe der Elemente haben wir die Alkalien untersucht, und haben nachweisen können¹⁾, dass ihre Linienspectra durchaus analog und gesetzmässig gebaut sind. Die Gesetze liessen sich am einfachsten aussprechen, wenn man nicht die Wellenlängen, sondern ihr Reciprokes, Schwingungszahlen, einführt. Bei den Alkalien kommen die Linien immer paarweise vor, und die Paare liessen sich zu Serien ordnen, welche durch die Gleichung $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$ mit grosser Genauigkeit dargestellt wurden; hier bedeutet λ die Wellenlänge, A , B , C Constante, und für n ist die Reihe der ganzen Zahlen zu setzen, um die verschiedenen Linien zu erhalten. Es zeigte sich, dass der kleinste mögliche Werth von n immer gleich 3 ist. Unter den Serien unterschieden wir drei Arten: Die Hauptserie enthält die stärksten Linien des Elements; in ihr werden die Paare immer enger, die Schwingungsdifferenz der beiden Linien ist umgekehrt proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl n . Die erste Nebenserie enthält starke, sich stark nach beiden Seiten verbreiternde Linien; die Schwingungsdifferenz ist für alle Paare constant. Die zweite Nebenserie endlich enthält schwächere, sich nur nach Roth hin verbreiternde Linien, die Schwingungsdifferenz ist constant. Die constanten Schwingungsdifferenzen waren nahezu proportional dem Quadrat des Atomgewichts des betreffenden Elementes; alle drei Serien rückten mit wachsendem Atomgewicht nach dem rothen Ende des Spectrums.

Wir haben uns nun zu der zweiten Mendelejeff'schen

1) Kayser u. Runge, Abhandl. d. Berl. Acad. 1890; Wied. Ann. 41. p. 302—320. 1890.

Gruppe gewandt, hier aber zunächst das Be fortgelassen, da sein äusserst linienarmes Spectrum schwer zu erhalten scheint. Von einigen der hierher gehörigen Elemente waren Regelmässigkeiten schon bekannt. Liveing und Dewar¹⁾ haben wohl zuerst auf die Triplets bei Mg, Zn, Ca aufmerksam gemacht, welche abwechselnd scharf und unscharf sind; Hartley²⁾ fand, dass die Schwingungsdifferenzen der drei Linien für alle Triplets jedes Elementes constant seien, und verglich Mg, Zn, Cd; wir selbst haben schon früher gezeigt³⁾, dass in einigen dieser Elemente Serien vorkommen. Bell⁴⁾ mass das Spectrum des Cd, und verglich es mit dem der anderen Elemente. Dann mass Ames⁵⁾ die meisten der Triplets in Zn und Cd, und fand zuerst richtig den analogen Bau beider Spectra. Endlich gab Rydberg⁶⁾ in seiner vorläufigen Mittheilung an, alle Elemente der zweiten Gruppe besässen zwei Serien von Triplets, welche an derselben Stelle endigen. Die Schwingungsdifferenz zwischen der ersten und zweiten Linie wachse etwas schneller, als das Quadrat des Atomgewichts.

Die Methoden, welche wir zur Herstellung der Spectra benutzten, sind ganz die früher beschriebenen. Die Substanzen, meist die Metalle selbst, zum Theil auch ihre Salze, wurden im Kohlebogen verdampft, die Spectra mittelst Rowland'scher Concavgitter grösster Art erzeugt und photographirt, die Platten mit Hülfe der in ihnen auftretenden Eisenlinien ausgewerthet. Dabei ist, wie früher, allen Wellenlängen der Werth 5890.19 für D_2 zu Grunde gelegt, also derselbe Werth, auf welchen die zweite Ausgabe des Rowland'schen Sonnenatlas basirt ist.

Die Spectren sind bisher meist nur mittelst des Inductionsfunkens erzeugt worden; nur einzelne von ihnen, oder Theile derselben waren von Liveing und Dewar, Lockyer,

1) Liveing u. Dewar, Phil. Trans. 174. 1883.

2) Hartley, Chem. News 43. p. 287. 1881; Journ. Chem. Soc. p. 84. 1882; Journ. Chem. Soc. p. 390. 1883.

3) Runge, Rep. Brit. Ass. p. 576. 1888.

4) Bell, Amer. Journ. of sc. (3) 81. 1886.

5) Ames, Phil. Mag. (5) 30. p. 83. 1890.

6) Rydberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 227. 1890.

Cornu im Kohlebogen hergestellt. Es zeigt sich, was auch Liveing und Dewar bemerkten, ein Unterschied zwischen dem Funken- und Bogenspectrum: bei Mg, Ca, Sr, Ba ist derselbe noch gering, betrifft hauptsächlich nur verschiedene Intensität einzelner Linien; bei Zn, Cd, Hg aber sind die Unterschiede ausserordentlich gross, sodass die stärksten Linien des einen Spectrums zum Theil im anderen fehlen. Beiden Spectren gemeinsam sind die Triplets, aber dieselben dominiren im Bogenspectrum viel entschiedener, sodass wir sie für dieses als charakteristisch betrachten können; im Funkenspectrum dagegen treten sie so zurück, dass man sie hier nicht bemerkt hat. Ob dieser Unterschied nur an der verschiedenen Temperatur liegt, oder ob beim Inductionsfunken den Atomschwingungen Zwang angethan wird, wie vielfach angenommen wird, wollen wir hier unerörtert lassen. Jedenfalls zeigt sich, dass das Bogenspectrum für unsere Zwecke das allein geeignete ist. Von den untersuchten Spectren ist das Ba das linienreichste, war aber bisher am unvollständigsten bekannt; wir haben die Zahl seiner Linien mehr als verdoppeln müssen.

Wir wenden uns nun zu den einzelnen Elementen.

1) Magnesium.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5711,56	0,15	5							
5528,75	0,10	3							
5183,84	0,08	1	h	—	—	—	3	5190,62	+53
5172,87	0,03	1	h	—	—	—	3	5119,80	+53
5167,55	0,08	2	h	—	—	—	3	5114,57	+53
4780,42	0,25	6	v R						
4703,33	0,05	2	v R						
4571,93	0,05	4							
4352,18	0,05	2	v R						
4167,81	0,10	6	u						
4058,45	1,00	5	su						
3987,08	1,00	5	su						
3838,44	0,08	1	h	4	3838,46	—0,02			
3832,46	0,08	1	h	4	3832,47	—0,01			
3829,51	0,08	1	h	4	3829,51	0,00			
3336,83	0,08	1	v	—	—	—	4	3336,86	— 0,03
3332,28	0,08	2	v	—	—	—	4	3332,28	0,00
3330,08	0,08	2	v	—	—	—	4	3330,05	+ 0,03
3097,06	0,08	1	h	5	3097,05	+0,01			
3098,14	0,08	2	h	5	3098,15	—0,01			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3091,18	0,08	2	<i>h</i>	5	3091,21	-0,03			
2942,21	0,08	2	<i>v</i>	—	—	—	5	2942,16	+0,05
2938,67	0,03	3	<i>v</i>	—	—	—	5	2938,68	-0,01
2936,99	0,03	4	<i>v</i>	—	—	—	5	2937,00	-0,01
2936,61	0,05	4							
2928,74	0,05	4							
2915,57	0,05	4							
2852,22	0,08	1	<i>h</i> , sehr breit	6	2851,53	—			
2848,53	0,15	4	<i>su</i>	6	2848,22	+0,31			
2846,91	0,15	4	<i>su</i>	6	2846,58	+0,33			
2802,80	0,03	1	<i>h</i>						
2798,07	0,03	4							
2795,63	0,03	1	<i>h</i>						
2790,88	0,03	4							
2789,08	0,03	2	<i>h</i>						
2781,53	0,03	2	<i>h</i>	—	—	—	6	2781,55	-0,02
2779,94	0,03	1	<i>h</i>	—	—	—			
2778,36	0,03	2	<i>h</i>	—	—	—	6	2778,37	-0,01
2776,80	0,03	2	<i>h</i>	—	—	—	6	2776,83	-0,03
2768,57	0,15	4	<i>vR</i>						
2765,47	0,15	4	<i>vR</i>						
2736,84	0,15	5	<i>su</i>	7	2736,84	0,00			
2733,80	0,15	5	<i>su</i>	7	2733,80	0,00			
2732,35	0,15	5	<i>su</i>	7	2732,29	+0,06			
2698,44	0,15	5	<i>u</i>	—	—	—	7	2698,33	+0,11
2695,53	0,15	5	<i>u</i>	—	—	—	7	2695,33	+0,20
2693,97	0,15	5	<i>u</i>	—	—	—	7	2693,88	+0,09
2672,90	0,20	6	<i>su</i>	8	2673,15	-0,25			
2669,84	0,20	6	<i>su</i>	8	2670,25	-0,41			
2668,26	0,20	6	<i>su</i>	8	2668,81	-0,55			
2649,30	0,50	6	<i>su</i>	—	—	—	8	2649,03	+0,27
2646,61	0,50	6	<i>su</i>	—	—	—	8	2646,14	+0,47
2645,22	0,50	6	<i>su</i>	—	—	—	8	2644,75	+0,47
2633,13	1,00	6	<i>su</i>	9	2633,80	-0,67			
2630,52	1,00	6	<i>su</i>	9	2630,98	-0,46			
—	—	—	—	9	2629,58	—			
(2605,4)	—	—	—	10	2607,64	—			

In der ersten Spalte vorstehender Tabelle stehen die von uns gemessenen Wellenlängen; nur die letzte eingeklammerte Linie haben wir wegen zu grosser Unschärfe nicht selbst gemessen, sondern die Angabe von Liveing und Dewar übernommen. In der zweiten Spalte ist der grösste Fehler angegeben, welchen wir für möglich halten; es ist nicht etwa der wahrscheinliche oder mittlere Fehler der Messungen, welcher meist wesentlich kleiner sein würde. Die dritte Spalte enthält eine Schätzung der Intensität, wobei 1 die stärkste, 6 die schwächste Linie bedeutet. Spalte 4 gibt eine kurze

Charakterisirung der Linie; es bedeutet: h umgekehrt, v verbreitert, vR verbreitert nur nach der Seite der längeren Wellen, nach Roth, vV verbreitert nur nach Violett, u unscharf, su sehr unscharf. Die Bedeutung der folgenden Spalten ist gleich zu erwähnen.

Im Magnesiumspectrum fallen auf den ersten Blick Gruppen von drei Linien auf, welche immer enger zusammenrücken, je mehr man zu kurzen Wellen kommt, und welche abwechselnd hell und unscharf, und schwächer aber schärfer sind; sie sind in der Tabelle mit fatter Schrift gedruckt. Die Schwingungsdifferenzen zwischen der ersten und zweiten und zwischen der zweiten und dritten Linie wollen wir mit ν_1 und ν_2 bezeichnen; sie sind identisch für alle Triplets. Die verschiedenen Arten der Triplets bilden je eine Serie, welche wir wegen der constanten Schwingungsdifferenz Nebenserie nennen. Und zwar bezeichnen wir wieder die stärkere, unschärfere, in ihren ersten Gliedern sich leicht umkehrende Serie als erste Nebenserie, die schwächere, schärfere als zweite Nebenserie.

Die Serien werden durch folgende Gleichungen dargestellt, wenn man, wie wir es stets thun, λ in Ångström'schen Einheiten ausdrückt:

1. Nebenserie:

$$\begin{aligned} 10^8 \lambda^{-1} &= 39796,10 - 130\,398\,n^{-2} - 1\,432\,090\,n^{-4}, \\ 10^8 \lambda^{-1} &= 39836,79 - 130\,398\,n^{-2} - 1\,432\,090\,n^{-4}, \\ 10^8 \lambda^{-1} &= 39857,00 - 130\,398\,n^{-2} - 1\,432\,090\,n^{-4}, \end{aligned}$$

2. Nebenserie:

$$\begin{aligned} 10^8 \lambda^{-1} &= 39836,74 - 125\,471\,n^{-2} - 518\,781\,n^{-4}, \\ 10^8 \lambda^{-1} &= 39877,95 - 125\,471\,n^{-2} - 518\,781\,n^{-4}, \\ 10^8 \lambda^{-1} &= 39897,91 - 125\,471\,n^{-2} - 518\,781\,n^{-4}. \end{aligned}$$

Für $n = 3$ geben diese Gleichungen den ersten positiven Werth, ganz ebenso, wie wir es bei den Alkalien gefunden haben, und wie es nach der Balmer'schen Formel für Wasserstoff gilt. Die Constanten der Formeln sind mit Wahrscheinlichkeitsrechnung aus allen beobachteten Wellenlängen, ausser denen für $n = 3$ berechnet. Für $n = 3$ findet man danach für die erste Nebenserie $\lambda = 13111, 13041, 13007,$

für die zweite Nebenserie die in Spalte 9 angegebenen Werthe, welche um 53 A.-E. zu klein sind. Das ist dieselbe Erscheinung, welche wir bei den Alkalien gefunden haben, und welche darauf hindeutet, dass unsere Formel unvollständig ist, dass sie noch durch ein Glied mit n^{-8} oder n^{-8} ergänzt werden müsste. Warum wir es trotzdem nicht einführen, ist früher auseinander gesetzt worden.¹⁾

Die nach den Formeln berechneten Wellenlängen sind in Spalte 6 für die erste Nebenserie, in Spalte 9 für die zweite angegeben, während Spalte 5 und 8 die Ordnungszahl n , Spalte 7 und 10 die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung enthält. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine sehr gute, die Differenzen sind im allgemeinen nicht grösser, als die Fehlergrenze. Nur bei der Linie 2852,22 findet sich eine grosse Abweichung. Diese Linie ist bei weitem die stärkste des ganzen Magnesiumspectrum, sie verbreitert sich manchmal bis zu 50 oder 100 A.-E. Sie gehört daher jedenfalls nicht zum Triplet, sondern wird die erste Linie desselben verdecken.

Die Differenzen ν_1 und ν_2 sind beim Magnesium:

für die erste Nebenserie: $\nu_1 = 40,7$; $\nu_2 = 20,7$,
 „ „ zweite „ : $\nu_1 = 41,2$; $\nu_2 = 20,0$.

Es finden sich im Spectrum noch mehrere Linienpaare, welche eine Schwingungsdifferenz von nahezu $2\nu_1$ und solche welche ν_1 haben, nämlich:

2802,80 (1)	}	Schwingungsdifferenz	91,5,
2795,63 (1)			
2798,07 (4)	}	"	92,1,
2790,88 (4)			
2936,61 (4)	}	"	91,5,
2928,74 (4)			
2783,08 (2)	}	"	40,6,
2779,94 (1)			
2768,57 (4)	}	"	40,5.
2765,47 (4)			

Aehnliche Paare ausser den Triplets werden wir auch bei den übrigen Elementen finden.

1) Kayser u. Runge, Abhandl. d. Berl. Acad. 1890. p. 36.

2) Calcium.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6499,85	0,10	4							
6499,97	0,10	4							
6471,85	0,10	4							
6462,75	0,10	3	<i>h</i>						
6449,99	0,10	4							
6439,36	0,10	1	<i>h</i>						
6169,87	0,10	3							
6169,36	0,10	4							
6166,75	0,10	4							
6163,98	0,10	4							
6162,46	0,10	1	<i>h</i>	—	—	—	3	6100,98	+61
6161,60	0,10	5							
6122,46	0,05	1	<i>h</i>	—	—	—	3	6061,86	+61
6102,99	0,05	2	<i>h</i>	—	—	—	3	6042,76	+60
5867,94	0,10	3	<i>vR</i>						
5867,77	0,10	1	<i>u</i>						
5608,06	0,05	2							
5601,51	0,05	2							
5598,68	0,05	2	<i>u</i>						
5594,64	0,05	1	<i>u</i>						
5590,30	0,05	2							
5588,96	0,05	1							
5582,16	0,05	2							
5518,07	0,10	2							
5349,66	0,05	1							
5270,45	0,05	1							
5265,79	0,05	2							
5264,46	0,05	3							
5262,48	0,05	3							
5261,93	0,05	3							
5260,58	0,05	4							
5189,05	0,05	3							
5041,98	0,05	2	<i>vR</i>						
4878,34	0,10	1	<i>vR</i>						
4847,22	0,20	4	<i>vV</i>						
4833,85	1,00	6	<i>vV</i>						
4823,04	1,00	6	<i>vV</i>						
4807,47	1,00	6	<i>vV</i>						
4685,40	0,50	4	<i>vV</i>						
4624,71	0,50	6	<i>vV</i>						
4586,12	0,10	1							
4581,66	0,10	2							
4578,82	0,10	2							
4527,17	0,10	3							
4512,73	1,00	6	<i>u</i>						
4509,89	1,00	6	<i>u</i>						
4508,04	1,00	6	<i>u</i>						
4456,81	0,08	4							
4456,08	0,08	2	<i>h</i>	4	4456,09	—0,01			
4454,97	0,08	1	<i>h</i>						
4435,86	0,08	2	<i>h</i>	4	4435,81	+0,05			
4435,13	0,08	1	<i>h</i>						
4425,61	0,08	1	<i>h</i>	4	4425,66	—0,05			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4355,41	0,10	3	<i>v</i>						
4318,80	0,03	2	<i>h</i>						
4307,91	0,03	2	<i>h</i>						
4302,68	0,03	1	<i>h</i>						
4299,14	0,03	3							
4289,51	0,03	2	<i>h</i>						
4283,16	0,03	2	<i>h</i>						
4240,58	0,10	4							
4226,91	0,03	1	<i>h</i>						
4098,82	0,10	4	<i>vR</i>						
4095,25	0,10	5	<i>vR</i>						
4092,93	0,10	5	<i>vR</i>						
3973,89	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	4	3973,87	+0,02
3968,63	0,03	1	<i>h</i>						
3957,23	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	4	3957,24	—0,01
3949,09	0,05	4	<i>vR</i>	—	—	—	4	3949,09	0,00
3933,83	0,03	1	<i>h</i>						
3737,08	0,03	4							
3706,18	0,03	4							
3653,62	0,05	4							
3644,45	0,05	1	<i>h</i>	5	3644,46	—0,01			
3630,82	0,05	2	<i>h</i>	5	3630,88	—0,06			
3624,15	0,05	2	<i>h</i>	5	3624,08	+0,07			
3487,76	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	5	3487,78	—0,02
3474,98	0,05	4	<i>vR</i>	—	—	—	5	3474,96	+0,02
3468,68	0,05	4	<i>vR</i>	—	—	—	5	3468,68	0,00
3361,92	0,10	2	<i>vV</i>	6	3361,84	+0,08			
3350,22	0,10	2	<i>vV</i>	6	3350,29	—0,07			
3344,49	0,10	3	<i>vV</i>	6	3344,49	0,00			
3286,26	0,10	4	<i>vR</i>	—	—	—	6	3286,26	0,00
3274,88	0,10	5	<i>vR</i>	—	—	—	6	3274,88	0,00
3269,31	0,10	5	<i>vR</i>	—	—	—	6	3269,29	+0,02
3225,74	0,50	4	<i>vV</i>	7	3226,06	—0,32			
3215,15	0,50	4	<i>vV</i>	7	3215,41	—0,26			
3209,68	0,50	5	<i>vV</i>	7	3210,08	—0,40			
3181,40	0,03	4		—	—	—	7	3180,67	+0,73
3179,45	0,03	3							
3170,23	0,50	6	<i>u</i>	—	—	—	7	3170,00	+0,23
3166,95	2,00	6	<i>su</i>	—	—	—	7	3164,77	+2,18
3158,98	0,03	3							
3150,85	0,50	5	<i>u</i>	8	3149,18	+1,67			
3140,91	0,50	5	<i>u</i>	8	3139,04	+1,87			
3136,09	0,50	6	<i>u</i>	8	3133,95	+2,14			
3117,74	1,00	6	<i>su</i>	—	—	—	8	3117,64	+0,10
3107,96	1,00	6	<i>su</i>	—	—	—	8	3107,40	+0,56
3101,87	1,00	6	<i>su</i>	9	3101,00	+0,87	8	3102,37	—0,50
—	—			9	3091,16	—			
—	—			9	3086,23	—			
3006,95	0,05	4							
2999,76	0,10	4							
2997,42	0,05	4							
2995,06	0,05	4							
2398,66	0,05	2	<i>h</i>						
2275,60	0,10	3	<i>h</i>						
2200,84	0,10	5	<i>h</i>						

Auch das Spectrum des Ca besitzt zwei Serien von Triplets, deren Linien in vorstehender Tabelle wieder durch fetten Druck hervorgehoben sind. Die Linien der ersten Nebenserie sind stärker, leicht umkehrbar in den ersten Triplets, verbreitert hauptsächlich nach der Seite der kürzeren Wellen in den späteren Triplets; die zweite Nebenserie ist schwächer, schärfer, verbreitert nach Roth hin. Unter Benutzung der Wahrscheinlichkeitsrechnung findet man folgende Gleichungen:

erste Nebenserie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 33919,51 - 123\,547\,n^{-2} - 961\,696\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 34022,12 - 123\,547\,n^{-2} - 961\,696\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 34073,82 - 123\,547\,n^{-2} - 961\,696\,n^{-4},$$

zweite Nebenserie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 34041,17 - 120\,398\,n^{-2} - 346\,097\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 34146,95 - 120\,398\,n^{-2} - 346\,097\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 34199,09 - 120\,398\,n^{-2} - 346\,097\,n^{-4}.$$

Für $n = 3$ findet sich in beiden Serien der erste mögliche Werth; für die erste Nebenserie berechnet man die Wellenlängen 12020, 11874, 11801; für die zweite Serie ergeben sich Zahlen, welche wieder um etwa 60 A.-E. kleiner sind, als die beobachteten.

Bei dem ersten Triplet der ersten Nebenserie findet sich eine Erscheinung, welcher wir bei den anderen Elementen wieder begegnen werden: dasselbe besteht nicht aus drei einfachen Linien, sondern an die Stelle der ersten dieser Linien tritt eine dreifache, an die Stelle der zweiten eine zweifache Linie. Bei der Rechnung haben wir von der dreifachen Linie die mittlere, von der zweifachen die grössere Wellenlänge gewählt; weil man mit ihnen dieselben Schwingungsdifferenzen erhält, wie in den übrigen Triplets der Serie. Diese Auswahl hat zwar etwas Willkürliches, da die betreffenden Linien nicht die stärksten sind, sondern an Intensität hinter der kleineren Wellenlänge zurückstehen; es zeigt sich aber, dass in den anderen Spectren, ausser bei Sr, dieselbe Auswahl getroffen werden muss.

Für Ca ist in der ersten Nebenserie $\nu_1 = 102,6$; $\nu_2 = 51,7$,
in der zweiten Nebenserie $\nu_1 = 105,8$; $\nu_2 = 52,1$.

Es ist hier kein Zweifel möglich, dass die beiden Arten von Triplets etwas verschiedene Abstände haben. Im Ca-Spectrum findet sich noch eine ganze Anzahl gesetzmässig gelagerter Linien. Zunächst sind noch zwei Triplets, die nicht zu den Serien gehören, aber gleiche Schwingungsdifferenzen zeigen, vorhanden:

$$\begin{array}{l} 4318,80 \\ 4299,14 \\ 4289,51 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 105,9 \\ \nu_2 = 52,2 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} 4847,22 \\ 4823,04 \\ 4807,47 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 103,4 \\ \nu_2 = 67,2 \end{array} \right\}$$

Das letzte Triplet ist verbreitert nach Violett; auch bei Zn, Cd, Hg werden wir dieselbe Erscheinung finden, dass sie je ein nicht zu den Serien gehörendes Triplet besitzen, welches unscharf nach Violett ist.

Ferner hat Ca Paare mit nahezu der Schwingungsdifferenz $2\nu_1$ und solche mit ν_1 :

$$\begin{array}{l} 3968,63(1\lambda) \\ 3933,89(1\lambda) \\ 3737,08(4) \\ 3706,18(4) \\ 6493,97(4) \\ 6449,95(4) \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Schwingungs-} \\ \text{differenz} \\ \text{''} \\ \text{''} \\ \text{''} \\ \text{''} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 222,9 \\ 223,1 \\ 223,1 \\ 105,1 \end{array} \quad \begin{array}{l} 4802,68(1\lambda) \\ 4283,16(2\lambda) \\ 3006,95(4) \\ 2997,42(4) \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Schwingungs-} \\ \text{differenz} \\ \text{''} \\ \text{''} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 105,9 \\ 105,7 \end{array}$$

Endlich ist noch eine Reihe viel engerer Triplets vorhanden, welche sich nicht in eine Serie ordnen:

$$\begin{array}{l} 5601,51 \\ 5594,64 \\ 5590,30 \\ 4586,12 \\ 4581,66 \\ 4578,82 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_3 = 21,9 \\ \nu_4 = 13,9 \\ \nu_3 = 21,2 \\ \nu_4 = 13,5 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} 5270,45 \\ 5264,46 \\ 5260,58 \\ 4098,82 \\ 4095,25 \\ 4092,93 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_3 = 21,6 \\ \nu_4 = 14,0 \\ \nu_3 = 21,3 \\ \nu_4 = 13,8 \end{array} \right\}$$

Vielleicht gehört noch: 4512,73; 4509,89; 4508,04 hierher, welche Linien aber zu ungenau bestimmbar sind.

3) Z i n k.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5182,20	0,10	2	νR						
4810,71	0,03	1	λ	—	—	—	3	4752,96	+58
4722,26	0,05	1	λ	—	—	—	3	4666,66	+56
4680,38	0,05	1	λ	—	—	—	3	4625,72	+55
4630,06	0,10	2	νR						
4298,54	0,10	5	u						
4293,02	0,05	5							
4101,94	0,10	5							

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4058,02	0,03	2							
4019,75	0,05	4							
3740,12	0,10	4							
3683,68	0,08	2	<i>v</i>						
3671,71	0,05	3							
3572,90	0,03	5							
3515,26	0,20	6	<i>u</i>						
3346,04	0,10	4							
3345,62	0,05	2	<i>h</i>	4	3345,70	-0,08			
3345,18	0,08	1	<i>h</i>						
3303,03	0,08	2	<i>h</i>	4	3303,00	+0,03			
3302,67	0,03	2	<i>h</i>						
3282,42	0,03	2	<i>h</i>	4	3282,42	0,00			
3075,99	0,03	2	<i>h</i>						
3072,19	0,05	1	<i>h</i>	—	—	—	4	3072,19	0,00
3035,93	0,05	1	<i>v</i>	—	—	—	4	3035,90	+0,03
3018,50	0,05	2	<i>vE</i>	—	—	—	4	3018,52	-0,02
2915,68	0,05	4							
2878,39	0,03	3							
2868,43	0,03	3							
2833,18	0,03	2	<i>h</i>						
2825,27	0,08	3							
2802,11	0,03	4	<i>h</i>						
2801,00	0,03	1	<i>h</i>	5	2800,97	+0,03			
2781,33	0,20	4	<i>vV</i>						
2771,05	0,03	3	<i>h</i>						
2770,94	0,03	2	<i>h</i>	5	2770,98	-0,04			
2756,53	0,10	3	<i>h</i>	5	2756,49	+0,04			
2751,49	0,20	5	<i>vV</i>						
2736,96	0,20	5	<i>v</i>						
2712,60	0,05	2	<i>vE</i>	—	—	—	5	2712,58	+0,02
2706,64	0,05	3							
2697,54	0,10	5	<i>v</i>						
2684,29	0,05	2	<i>vE</i>	—	—	—	5	2684,25	+0,04
2670,67	0,05	3	<i>vE</i>	—	—	—	5	2670,65	+0,02
2663,25	0,05	2							
2623,37	1,00	6	<i>su</i>						
2608,65	0,05	3	<i>h</i>	6	2608,59	+0,06			
2601,03	1,00	5	<i>su</i>						
2582,57	0,10	2	<i>h</i>	6	2582,56	+0,01			
2577,34	0,05	4							
2575,15	0,15	5	<i>su</i>						
2570,00	0,10	3	<i>h</i>	6	2569,97	+0,03			
2567,99	0,10	3	<i>vE</i>	—	—	—	6	2568,00	-0,01
2562,70	1,00	5	<i>su</i>						
2558,03	0,05	2							
2542,58	0,10	3	<i>vE</i>	—	—	—	6	2542,60	-0,07
2530,34	0,10	5	<i>vE</i>	—	—	—	6	2530,40	-0,06
2516,00	0,20	3	<i>su</i>	7	2516,11	-0,11			
2502,11	0,10	4							
2493,67	0,15	4	<i>u</i>	—	—	—	7	2493,71	-0,04
2491,67	0,15	3	<i>u</i>	7	2491,88	-0,21			
2479,85	0,15	4	<i>vE</i>	7	2480,15	-0,30			
2469,72	0,15	5	<i>vE</i>	—	—	—	7	2469,75	-0,03
2463,47	0,20	4	<i>su</i>	8	2463,86	-0,39			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2457,72	0,25	6	<i>vR</i>	—	—	—	7	2458,24	-0,52
2449,76	0,25	6	—	—	—	—	8	2449,96	-0,20
2439,94	0,80	4	<i>su</i>	8	2440,68	-0,69			
				9	2431,21	—			
2430,74	0,80	6	<i>u</i>	8	2429,98	—			
2427,05	0,80	6	<i>u</i>	—	—	—	8	2426,88	+0,22
2415,54	0,80	6	<i>su</i>	—	—	—	8	2415,71	-0,17
2407,98	0,80	6	<i>su</i>	9	2408,59	-0,61			
—	—	—	—	9	2397,63	—			
2393,88	0,05	2							
2246,90	0,15	3							
(2188,8)	—								

Auch das Zink zeigt eine erste Nebenserie von Triplets, deren Linien stark, unscharf, leicht umkehrbar sind, und eine zweite Nebenserie, deren Linien schwächer, unscharf nur nach Roth sind; die Gleichungen derselben sind:

erste Nebenserie:

$$\begin{aligned}
 10^8 \lambda^{-1} &= 42945,82 - 131\,641 n^{-2} - 1\,236\,125 n^{-4}, \\
 10^8 \lambda^{-1} &= 43331,71 - 131\,641 n^{-2} - 1\,236\,125 n^{-4}, \\
 10^8 \lambda^{-1} &= 43521,48 - 131\,641 n^{-2} - 1\,236\,125 n^{-4}.
 \end{aligned}$$

zweite Nebenserie:

$$\begin{aligned}
 10^8 \lambda^{-1} &= 42954,59 - 126\,919 n^{-2} - 632\,850 n^{-4}, \\
 10^8 \lambda^{-1} &= 43343,65 - 126\,919 n^{-2} - 632\,850 n^{-4}, \\
 10^8 \lambda^{-1} &= 43533,32 - 126\,919 n^{-2} - 632\,850 n^{-4}.
 \end{aligned}$$

Die ersten möglichen Werthe ergeben sich wieder für $n = 3$; in der ersten Nebenserie findet man dafür die Wellenlängen 7658, 7438, 7335, welche noch nicht beobachtet sind, während das betreffende Triplet der zweiten Serie wieder um etwa 56 A.-E. grösser beobachtet ist. Beim ersten beobachteten Triplet, $n = 4$, der ersten Nebenserie ist, wie beim Ca, die erste Linie dreifach, die zweite doppelt; auch beim Triplet $n = 5$ sind die entsprechenden Linien doppelt.

Im Zinkspectrum finden sich noch zwei Triplets, welche nicht zu den Serien gehören. Das erste liegt dicht hinter dem Triplet $n = 5$ der ersten Serie und ist verbreitert nach Violett, das zweite liegt dicht hinter $n = 6$ der ersten Serie, ist unscharf nach beiden Seiten. Ihre Wellenlängen sind:

$$\left. \begin{array}{l} 2781,83 \\ 2751,49 \\ 2736,96 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 389,9 \\ \nu_2 = 192,9 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} 2601,03 \\ 2575,15 \\ 2562,70 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 386,4 \\ \nu_2 = 188,6. \end{array}$$

Für die erste Nebenserie ist $\nu_1 = 386,4$, $\nu_2 = 189,8$,
 „ „ zweite Nebenserie $\nu_1 = 389,1$, $\nu_2 = 189,7$.

4) Strontium.

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
6550,53	0,20	3					4361,87	0,03	3	<i>u</i>			
6504,17	0,10	4					4338,00	0,05	3	<i>vR</i>			
6408,65	0,10	3					4326,60	0,03	4				
6386,74	0,10	3					4319,39	0,05	4	<i>vR</i>			
6380,95	0,10	4					4308,49	0,10	5	<i>vR</i>			
5970,38	0,05	4	<i>vR</i>				4305,60	0,10	3				
5848,01	0,10	6					4215,66	0,03	1	<i>h</i>			
5817,01	0,05	5					4161,95	0,03	3				
5767,39	0,10	5					4077,88	0,03	1	<i>h</i>			
5543,49	0,05	3	<i>v</i>				4032,51	0,05	4	<i>vV</i>	5	4032,65	-0,14
5540,28	0,05	3					4030,45	0,05	3	<i>vV</i>			
5535,01	0,05	3					3970,15	0,05	4	<i>v</i>			
5522,02	0,05	2					3969,42	0,05	4	—	5	3969,58	-0,16
5504,48	0,05	1					3940,91	0,05	4	<i>vV</i>	5	3940,50	+0,41
5486,37	0,05	2					3705,88	0,20	3	<i>su</i>	6	3705,56	+0,82
5481,15	0,03	1					3653,90	0,10	5	<i>u</i>			
5451,08	0,03	2					3653,32	0,10	4	<i>u</i>	6	3652,24	+1,08
5257,12	0,03	1					3629,15	0,10	4				
5238,76	0,03	1					3628,62	0,10	5	—	6	3627,61	+1,01
5229,52	0,03	2					3577,45	0,10	6				
5225,35	0,03	2					3547,92	0,30	3	<i>su</i>	7	3547,94	-0,02
5222,43	0,03	2					3504,70	0,30	5	<i>su</i>			
5213,23	0,03	4					3499,40	0,20	3	<i>u</i>	7	3499,03	+0,37
5156,37	0,05	1					3477,33	0,10	5	<i>u</i>	7	3476,41	+0,92
4971,85	0,05	4	—	4	4971,72	+0,13	3475,01	0,05	3	<i>u</i>			
4968,11	0,03	2					3464,58	0,03	2				
4962,45	0,03	1	<i>h</i>				3457,70	0,20	6	<i>su</i>	8	3458,44	-0,74
4892,20	0,03	2					3456,78	0,20	6				
4876,35	0,03	2	<i>h</i>	4	4876,20	+0,15	3411,62	0,50	6	<i>u</i>	8	3411,94	-0,32
4872,66	0,05	1	<i>h</i>				3400,39	1,00	6	<i>u</i>	9	3402,20	-1,81
4869,41	0,10	4	<i>u</i>				3390,09	0,50	6	<i>u</i>	8	3390,44	-0,35
4868,92	0,03	3	<i>u</i>				3380,89	0,03	2				
4855,27	0,05	3	<i>u</i>				3366,43	0,03	2				
4832,23	0,03	1	<i>h</i>	4	4832,39	-0,16	3351,35	0,05	1	<i>h</i>			
4812,01	0,03	1	<i>h</i>				3330,15	0,03	2				
4784,43	0,05	3					3322,32	0,03	2				
4755,59	0,10	5					3307,64	0,05	1	<i>h</i>			
4742,07	0,03	3					3301,81	0,05	2				
4729,93	0,10	5	<i>u</i>				3200,4	0,20	5	<i>u</i>			
4722,42	0,03	2					3199,1	0,20	5	<i>u</i>			
4678,39	0,10	3	<i>u</i>				3190,1	0,20	5	<i>su</i>			
4607,52	0,03	1	<i>h</i>				3189,4	0,20	5	<i>su</i>			
4531,54	0,03	3					3182,4	0,50	6	<i>su</i>			
4480,96	0,10	5	<i>u</i>				3172,3	0,50	6	<i>su</i>			
4438,22	0,03	3	<i>u</i>				2931,98	0,03	2				
4412,82	0,03	4											

Wir haben im Strontiumspectrum eine grosse Zahl von Linien neu gefunden; ein Theil derselben ergänzt sich mit schon bekannten zu einer Serie von Triplets, welche wir als erste Nebenserie betrachten. Eine zweite Serie haben wir nicht finden können; da sie aber wesentlich schwächer sein müsste, als die erste, welche bei Sr auch nicht übermässig stark ist, so hat das nichts auffallendes; auch bei der Gruppe der Alkalien haben wir ja bei den Elementen mit grösserem Atomgewicht nur die erste Nebenserie auffinden können.

Die Gleichungen der Serie lauten:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31030,64 - 122\,328\, n^{-2} - 837\,473\, n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31424,67 - 122\,328\, n^{-2} - 837\,473\, n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31610,58 - 122\,328\, n^{-2} - 837\,473\, n^{-4}.$$

Für den ersten möglichen Werth, $n = 3$, ergibt sich: 14086, 13345, 13022. Beim ersten beobachteten Triplet, $n = 4$, ist wieder die erste Linie dreifach, die zweite doppelt; es musste hier die längste der dreifachen Linie genommen werden, um Uebereinstimmung mit den Schwingungsdifferenzen der übrigen nicht zur Serie gehörigen Triplets zu erzielen.

Für Sr ist $\nu_1 = 394,0$, $\nu_2 = 185,9$.

Im Spectrum finden sich noch zwei Triplets mit denselben Differenzen:

$$\begin{array}{l} 4488,22 \\ 4361,87 \\ 4326,60 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 4488,22 \\ 4361,87 \\ 4326,60 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 394,4, \\ \nu_2 = 186,9, \end{array} \quad \begin{array}{l} 3866,43 \\ 3322,32 \\ 3301,81 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 3866,43 \\ 3322,32 \\ 3301,81 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 394,4, \\ \nu_2 = 187,0. \end{array}$$

Ferner finden sich mehrere Paare mit einer Differenz von nahezu $2\nu_1$ und solche mit ν_1 :

$$\begin{array}{lll} \begin{array}{l} 5451,08 (1) \\ 5222,43 (2) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5451,08 (1) \\ 5222,43 (2) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 803,2; \\ \end{array} & \begin{array}{l} 4305,60 (3) \\ 4181,95 (8) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 4305,60 (3) \\ 4181,95 (8) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 801,6; \\ \end{array} & \begin{array}{l} 4215,66 (1\lambda) \\ 4077,88 (1\lambda) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 4215,66 (1\lambda) \\ 4077,88 (1\lambda) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 801,5; \\ \end{array} \\ \begin{array}{l} 6550,53 (3) \\ 6386,74 (3) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 6550,53 (3) \\ 6386,74 (3) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 391,5; \\ \end{array} & & \begin{array}{l} 4812,01 (1\lambda) \\ 4722,42 (2) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 4812,01 (1\lambda) \\ 4722,42 (2) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 394,2; \\ \end{array} \\ \begin{array}{l} 3629,15 (4) \\ 3577,45 (6) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 3629,15 (4) \\ 3577,45 (6) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 398,2; \\ \end{array} & \begin{array}{l} 3504,70 (5) \\ 3456,78 (8) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 3504,70 (5) \\ 3456,78 (8) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 395,6; \\ \end{array} & \begin{array}{l} 3351,35 (1\lambda) \\ 3307,64 (1\lambda) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 3351,35 (1\lambda) \\ 3307,64 (1\lambda) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 394,3. \\ \end{array} \end{array}$$

Endlich haben wir mehrere Triplets mit viel kleineren Schwingungsdifferenzen bemerkt:

$$\begin{array}{lll} \begin{array}{l} 5535,01 \\ 5504,48 \\ 5486,37 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5535,01 \\ 5504,48 \\ 5486,37 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \nu_3 = 100,2, \\ \nu_4 = 60,0, \end{array} & \begin{array}{l} 5257,12 \\ 5229,52 \\ 5213,23 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5257,12 \\ 5229,52 \\ 5213,23 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \nu_3 = 100,4, \\ \nu_4 = 59,8, \end{array} \\ \begin{array}{l} 4892,20 \\ 4868,92 \\ 4855,27 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 4892,20 \\ 4868,92 \\ 4855,27 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \nu_3 = 97,7, \\ \nu_4 = 57,8, \end{array} & \begin{array}{l} 4338,00 \\ 4319,39 \\ 4308,49 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 4338,00 \\ 4319,39 \\ 4308,49 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \nu_3 = 99,3, \\ \nu_4 = 58,6. \end{array} \end{array}$$

5) Cadmium.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5154,85	0,20	3	<i>vR</i>						
5086,06	0,05	1	<i>h</i>	—	—	—	3	5018,23	+68
4800,09	0,05	1	<i>h</i>	—	—	—	3	4789,55	+61
4678,37	0,05	1	<i>h</i>	—	—	—	3	4620,90	+57
4662,69	0,10	2	<i>vR</i>						
4413,23	0,05	3							
4306,98	0,05	4	<i>v</i>						
3981,92	0,10	5	<i>vR</i>						
3729,21	0,20	4	<i>vR</i>						
3649,74	0,03	5	<i>vR</i>						
3614,58	0,10	4							
3613,04	0,05	2	<i>h</i>	4	3612,98	+0,06			
3610,66	0,03	1	<i>h</i>						
3595,64	0,10	6	<i>vR</i>						
3500,09	0,05	4	<i>vR</i>						
3467,76	0,03	2	<i>h</i>	4	3467,78	+0,03			
3466,33	0,03	1	<i>h</i>						
3403,74	0,03	1	<i>h</i>	4	3403,75	—0,01			
3299,11	0,03	4							
3261,17	0,03	1	<i>h</i>						
3252,63	0,05	2	<i>vR</i>	—	—	—	4	3252,62	+0,01
3133,29	0,20	2	<i>vR</i>	—	—	—	4	3133,21	+0,08
3081,03	0,10	3	<i>vR</i>	—	—	—	4	3080,91	+0,12
3005,53	0,20	6	<i>vR</i>						
2981,46	0,20	4	<i>h</i>						
2980,75	0,03	2	<i>h</i>	5	2980,94	—0,19			
2961,64	0,15	4	<i>vV</i>						
2908,85	0,50	6	<i>vR</i>						
2903,24	0,50	6	<i>u</i>						
2881,34	0,03	4	<i>h</i>	5	2881,36	—0,02			
2880,88	0,03	2	<i>h</i>						
2868,35	0,03	3	<i>vR</i>	—	—	—	5	2868,37	—0,02
2862,33	0,10	4	<i>vV</i>						
2837,01	0,03	2	<i>h</i>	5	2837,05	—0,04			
2818,66	0,10	5	<i>vV</i>						
2775,09	0,03	3	<i>vR</i>	—	—	—	5	2775,10	—0,01
2764,29	0,10	5	<i>h</i>						
2763,99	0,03	3	<i>h</i>	6	2763,43	+0,56			
2756,69	0,50	5							
2748,68	0,03	5	<i>vR</i>						
2733,97	0,05	4	<i>vR</i>	—	—	—	5	2733,99	—0,02
2712,65	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	6	2712,62	+0,03
2677,65	0,20	2	<i>su</i>	6	2677,64	+0,01			
2670,81	0,50	5							
2660,45	0,20	4	<i>vR</i>	7	2660,08	+0,37			
2657,10	0,20	5	<i>vR</i>						
2654,65	0,20	6	<i>su</i>						
2639,63	0,10	3	<i>h</i>	6	2639,34	+0,29			
2632,29	0,10	5	<i>u</i>	—	—	—	7	2632,17	+0,12
2629,15	0,10	4	<i>uR</i>	—	—	—	6	2629,06	+0,09
2601,99	0,80	5	<i>su</i>	8	2602,10	—0,11			
2592,14	0,10	5	<i>uR</i>	—	—	—	6	2592,14	0,00
2582,86	0,80	6	<i>u</i>	—	—	—	8	2584,61	—1,75

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2580,33	0,10	5	<i>su</i>	7	2580,49	-0,16			
2578,12	0,10	4							
2553,61	0,20	5	<i>uR</i>	—	—	—	9	2553,95	-0,34
							7	2553,42	+0,19
2544,84	0,20	5	<i>u</i>	7	2544,90	-0,06			
2525,57	0,50	6	<i>su</i>	8	2525,90	-0,33			
2521,74	0,50	6	<i>su</i>	—	—	—	7	2518,58	+3,16
2507,93	0,50	6	<i>su</i>	—	—	—	8	2508,64	-0,71
—	—	—		8	2491,79	—			
—	—	—				—	9	2479,74	—
2474,15	0,50	6	<i>su</i>	—	—	—	8	2475,00	-0,85
—	—	—		—	—	—	9	2446,87	—
2323,35	0,05	2	<i>h</i>						
2321,23	0,20	6							
2312,95	0,15	4							
2306,72	0,03	4	<i>h</i>						
2288,10	0,05	1	<i>h, sehr breit</i>						
2267,53	0,10	4	<i>h</i>						
2265,13	0,10	4	<i>h</i>						
2262,36	0,10	6							
2233,93	0,05	3	<i>h</i>						
2194,67	0,20	6							
2170,11	0,50	6							
2144,45	0,20	4	<i>h</i>						

Auch im Spectrum des Cd sind die beiden Tripletserien sehr deutlich; sie werden durch die Formeln dargestellt:

erste Nebenserie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 40755,21 - 128\,635 n^{-2} - 1\,289\,619 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 41914,60 - 128\,635 n^{-2} - 1\,289\,619 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 42456,64 - 128\,635 n^{-2} - 1\,289\,619 n^{-4}$$

zweite Nebenserie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 40797,12 - 126\,146 n^{-2} - 555\,137 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 41968,80 - 126\,146 n^{-2} - 555\,137 n^{-4}$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 42510,58 - 126\,146 n^{-2} - 555\,137 n^{-4}$$

Die ersten möglichen Werthe findet man wieder für $n=3$; die erste Nebenserie ergibt für $n=3$; die noch unbekannten Wellenlängen 9487, 8547, 8168; die Formeln der zweiten Nebenserie geben um etwa 60 A.-E. zu kleine Werthe.

Bei der ersten Nebenserie ist im Triplet $n=4$, die erste Linie wieder dreifach, die zweite doppelt; beim Triplet $n=5$ sind auch beide Linien enge Paare; beim Triplet $n=6$ haben wir die erste Linie noch doppelt gemessen, die zweite

nur als doppelt erkannt. Es scheint danach wahrscheinlich, dass bei allen Triplets der ersten Nebenserie die erste und zweite Linie eine dreifache oder doppelte Linie ist, nur liegen ihre Componenten so nahe, dass unsere Dispersion sie nicht trennt.

Die Schwingungsdifferenzen beim Cd sind:

$$\begin{array}{ll} \text{erste Nebenserie} & \nu_1 = 1159,4; \quad \nu_2 = 542,0 \\ \text{zweite Nebenserie} & \nu_1 = 1171,7; \quad \nu_2 = 541,8 \end{array}$$

Ausser den zu den Serien gehörigen Triplets finden sich noch drei andere:

$$\begin{array}{lll} \left. \begin{array}{l} 2961,64 \\ 2862,33 \\ 2818,66 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 1171,5 \\ \nu_2 = 541,3 \end{array} & \left. \begin{array}{l} 2756,69 \\ 2670,81 \\ 2632,29 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 1166,4 \\ \nu_2 = 547,9 \end{array} & \left. \begin{array}{l} 2329,35 \\ 2267,53 \\ 2239,93 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 1170,4 \\ \nu_2 = 543,4 \end{array} \end{array}$$

Das erste dieser Triplets ist verbreitert nach Violett und liegt dicht hinter dem Triplet 5 der ersten Nebenserie, das zweite ist unscharf nach beiden Seiten und liegt hinter $\pi = 6$, — ganz ebenso, wie es sich bei Zink fand. Ferner sind noch zwei Paare mit der Differenz ν_1 vorhanden.

$$\left. \begin{array}{l} 3649,74 (5vR) \\ 3500,09 (4vR) \end{array} \right\} \nu_1 = 1171,5 \quad \left. \begin{array}{l} 3005,53 (6vR) \\ 2903,24 (6u) \end{array} \right\} \nu_1 = 1172,8.$$

6) Baryum.

1	2	3	4	1	2	3	4
6675,30	0,20	6		5784,24	0,15	5	u
6595,55	0,10	6		5777,84	0,03	1	h
6527,56	0,10	4		5721,66	0,30	6	u
6498,93	0,10	4		5713,62	0,15	4	vR
6497,07	0,10	3	h	5709,82	0,15	4	vR
6483,10	0,10	4		5680,34	0,05	3	h
6451,05	0,10	4		5620,41	0,50	5	su
6341,88	0,10	4		5593,45	0,10	4	u
6141,93	0,03	1	h	5535,69	0,05	1	h
6111,01	0,03	3		5519,37	0,05	2	h
6083,63	0,15	6		5473,94	0,10	4	u
6063,33	0,03	3		5437,66	0,10	5	u
6019,69	0,03	3		5424,82	0,05	2	h
5997,31	0,03	4		5393,47	0,10	6	vR
5978,72	0,20	6		5381,25	0,50	6	vR
5971,94	0,03	2		5379,05	1,00	6	vR
5965,06	0,20	5		5365,46	0,50	6	vR
5907,88	0,05	3		5309,20	0,30	5	vR
5853,91	0,10	1	h	5305,99	0,20	5	vR
5826,50	0,03	2	h	5302,97	0,20	4	vR
5819,21	0,05	4	u	5294,40	0,10	5	
5805,86	0,05	3	h	5291,16	0,20	6	u
5800,48	0,05	3	h	5279,72	0,20	6	u

1	2	3	4	1	2	3	4
5277,84	0,15	4	<i>su</i>	4085,35	0,50	6	<i>su</i>
5267,20	0,10	3	<i>su</i>	4079,56	0,50	6	<i>su</i>
5253,94	0,10	6	<i>su</i>	3995,92	0,10	3	
5177,60	0,05	5	<i>u</i>	3993,60	0,03	1	<i>h</i>
5175,74	0,05	4	<i>u</i>	3975,55	0,10	5	<i>vR</i>
5160,27	0,10	4	<i>u</i>	3938,09	0,05	3	
5055,12	0,10	5	<i>u</i>	3935,87	0,05	2	<i>h</i>
4947,50	0,10	5	<i>u</i>	3917,42	0,05	4	
4934,24	0,03	1	<i>h</i>	3910,04	0,05	2	<i>h</i>
4903,11	0,05	3	<i>vR</i>	3906,20	0,05	5	
4900,13	0,05	2		3900,54	0,05	4	<i>u</i>
4877,99	0,15	5	<i>su</i>	3892,93	0,10	5	<i>u</i>
4726,63	0,05	2	<i>h</i>	3891,97	0,05	3	<i>u</i>
4724,98	0,10	5		3889,45	0,05	4	
4700,64	0,05	3	<i>vR</i>	3861,87	0,15	5	<i>u</i>
4691,74	0,03	3	<i>h</i>	3794,77	0,20	5	<i>su</i>
4673,69	0,05	3	<i>vV</i>	3701,87	0,15	5	<i>u</i>
4642,38	0,10	6	<i>vR</i>	3689,28	0,15	5	<i>u</i>
4636,80	0,10	5	<i>vR</i>	3664,76	0,10	5	<i>u</i>
4628,45	0,05	4	<i>vV</i>	3662,62	0,05	3	
4620,19	0,05	4	<i>vR</i>	3637,10	0,50	6	<i>su</i>
4605,11	0,05	5	<i>vV</i>	3611,17	0,10	3	<i>vR</i>
4600,02	0,05	4	<i>vR</i>	3599,60	0,05	3	
4591,88	0,05	5	<i>vV</i>	3593,58	0,15	4	<i>vR</i>
4589,82	0,05	5	<i>vV</i>	3588,33	0,10	5	<i>u</i>
4579,84	0,03	2	<i>h</i>	3586,64	0,10	5	
4574,08	0,05	3	<i>h</i>	3579,97	0,10	4	<i>h, u</i>
4554,21	0,03	1	<i>h</i>	3577,79	0,05	4	<i>u</i>
4525,19	0,05	3		3576,20	0,10	6	
4523,48	0,10	3	<i>h</i>	3566,90	0,05	5	<i>u</i>
4506,11	0,10	3		3562,23	0,10	6	<i>u</i>
4493,82	0,20	4	<i>vV</i>	3548,14	0,05	5	<i>u</i>
4489,50	0,50	4	<i>vV</i>	3544,94	0,10	3	<i>h, u</i>
4467,36	0,05	4		3525,23	0,10	3	<i>h, u</i>
4432,13	0,03	3	<i>h</i>	3501,29	0,05	1	<i>h</i>
4413,96	0,05	5		3420,48	0,10	4	<i>h</i>
4407,10	0,05	4	<i>vR</i>	3377,19	0,10	4	<i>h, vR</i>
4402,75	0,05	2	<i>h</i>	3357,00	0,10	3	<i>h, vR</i>
4359,80	0,05	5		3323,06	0,10	4	<i>vR</i>
4350,49	0,10	2	<i>h</i>	3315,90	0,10	5	<i>u</i>
4333,04	0,05	4	<i>u</i>	3298,25	0,10	4	<i>vR</i>
4325,38	0,05	5		3281,96	0,10	4	<i>vR</i>
4323,15	0,05	4	<i>vV</i>	3262,57	0,10	5	<i>vR</i>
4291,32	0,05	4		3223,11	0,20	6	<i>su</i>
4283,27	0,03	2	<i>h</i>	3204,09	0,20	6	<i>su</i>
4264,45	0,05	4	<i>u</i>	3184,45	0,30	6	<i>su</i>
4242,83	0,05	4	<i>vR</i>	3119,48	0,50	6	<i>su</i>
4239,91	0,05	5		3108,37	0,50	5	<i>u</i>
4224,11	0,05	4		3071,71	0,03	3	<i>h</i>
4179,57	0,20	5	<i>vR</i>	2785,22	0,15	2	<i>u</i>
4166,24	0,05	4		2771,51	0,10	3	
4132,60	0,05	5		2702,73	0,03	4	<i>h</i>
4130,88	0,05	2	<i>h</i>	2647,41	0,05	4	
4110,46	0,10	5		2641,52	0,05	4	
4087,90	0,50	6	<i>su</i>	2634,91	0,05	2	

1	2	3	4
2596,99	0,05	4	h
2847,67	0,05	3	
2935,83	0,05	2	h
2904,32	0,05	2	h
2254,80	0,10	4	
2245,72	0,10	4	
2216,64	0,10	6	

Das Spectrum des Ba war bisher nur sehr wenig bekannt; von den 162 Linien, die wir in vorstehender Liste führen, sind 86 zum ersten Mal beobachtet. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, im Spectrum Tripletserien zu finden. Es sind zwar einzelne auffallende Triplets vorhanden, namentlich:

$$\begin{array}{l} 3420,48 \\ 3377,19 \\ 3357,00 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 374,8 \\ \nu_2 = 178,1 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} 3323,06 \\ 3281,96 \\ 3262,57 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 367,6 \\ \nu_2 = 190,4 \end{array} \right\}$$

wozu vielleicht, wenn man 3262,57 als doppelt auffasst, was möglich wäre, noch kommt:

$$\begin{array}{l} 3262,57 \\ 3223,11 \\ 3204,09 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 375,5 \\ \nu_2 = 184,2 \end{array} \right\}$$

Wenn diese Triplets eine Serie bildeten, würden ihnen die Ordnungszahlen 7, 8, 9 zukommen; aber die Triplets, welche $n = 4, 5, 6$ entsprächen, finden sich gar nicht, oder unvollkommen. Auch sollte man nach dem Atomgewicht des Ba erwarten (siehe weiter unten), dass es Triplets mit etwa $\nu_1 = 800$, $\nu_2 = 400$ habe. Wir haben auch einzelne Triplets mit solchen Schwingungsdifferenzen gefunden, aber keine Serie derselben.

7) Quecksilber.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5819,05	0,50	6	u						
5804,28	0,30	5	$v R$						
5790,49	0,20	1	h						
5789,45	0,20	1	h						
5460,97	0,05	1	h	—	—	—	3	5374,42	+87
5365,25	1,00	6	su						
4959,74	0,50	5	$v R$						
4916,41	0,10	3	$v R$						
4358,56	0,03	1	h	—	—	—	3	4302,98	+56
26*									

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4847,65	0,10	3	<i>vR</i>						
4889,47	0,10	4	<i>vR</i>						
4078,05	0,03	2	<i>h</i>						
4046,78	0,03	3	<i>h</i>	—	—	—	3	3998,86	+48
3984,08	0,05	4							
3908,4	2,00	6	<i>su</i>						
3820,6	0,50	6	<i>su</i>						
3790,36	0,50	5	<i>su</i>						
3770,71	0,50	5	<i>su</i>						
3751,83	0,05	4	<i>v</i>						
3680,74	0,20	4	<i>vR</i>						
3663,25	0,05	3	<i>h</i>	4	3663,20	+0,05			
3654,94	0,05	3	<i>h</i>						
3650,81	0,03	1	<i>h</i>						
3561,53	0,10	4	<i>u</i>						
3543,65	0,10	4	<i>u</i>						
3390,50	0,50	3	<i>su</i>						
3367,08	0,50	6	<i>su</i>						
3351,52	0,10	4	<i>vV</i>						
3341,70	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	4	3341,71	—0,01
3305,23	0,20	6	<i>vR</i>						
3264,33	0,20	6							
3144,61	0,10	5	<i>vR</i>						
3135,89	0,20	5	<i>u</i>						
3131,94	0,03	2	<i>h</i>						
3131,68	0,03	2	<i>h</i>	4	3131,68	0,00			
3125,78	0,05	1	<i>h</i>						
3095,35	0,20	6	<i>u</i>						
3085,41	1,00	6	<i>su</i>						
3050,58	0,50	6	<i>su</i>						
3088,69	0,15	4	<i>vR</i>						
3027,62	0,15	5	<i>vR</i>						
3023,71	0,20	5	<i>u</i>	5	3025,18	—1,47			
3021,64	0,05	4	<i>h</i>						
3011,17	0,25	6	<i>su</i>						
3007,02	0,15	5	<i>vP</i>						
2967,37	0,10	1	<i>h</i>	4	2967,39	—0,02			
2925,51	0,10	2	<i>vR</i>	—	—	—	5	2925,49	+0,02
2893,67	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	4	2893,70	—0,03
2865,14	0,25	6	<i>su</i>						
2857,07	0,10	4	<i>vR</i>						
2847,85	0,10	4	<i>u</i>						
2835,26	0,25	6	<i>su</i>						
2819,97	0,10	4	<i>su</i>						
2803,69	0,20	4	<i>vR</i>	6	2804,91	—1,22			
2799,76	0,20	6	<i>su</i>						
2774,68	0,20	4	<i>su</i>						
2759,83	0,05	3	<i>vR</i>	—	—	—	6	2759,78	+0,05
2752,91	0,03	2	<i>vR</i>	—	—	—	4	2752,90	+0,01
2699,74	0,40	5	<i>vR</i>	7	2700,06	—0,32			
2686,61	0,20	5	<i>u</i>						
2675,20	0,20	6	<i>su</i>	—	—	—	7	2674,96	+0,24
2672,77	0,20	6	<i>su</i>						
2660,26	0,20	6	<i>su</i>						
2658,59	0,20	6	<i>su</i>						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2655,29	0,03	3	\hbar						
2653,89	0,05	3	\hbar	5	2653,28	+0,61			
2652,20	0,05	2	\hbar						
2648,12	0,20	6	su						
2642,70	0,10	3	$v\bar{V}$						
2609,73	0,20	6	u						
2605,29	0,10	5	u						
2576,31	0,10	2	vR	—	—	—	5	2576,30	+0,01
2564,14	0,10	6							
2540,39	0,10	5	\hbar						
2536,72	0,20	1	\hbar , sehr breit						
2534,89	0,05	2	\hbar	5	2534,40	+0,49			
2524,80	0,10	5	vR						
2505,00	0,50	6	su						
2482,14	0,20	4	u	6	2482,31	-0,17			
2478,09	0,50	5	su						
2464,15	0,05	3	vR	—	—	—	5	2464,10	+0,05
2446,96	0,10	3	vR	—	—	—	6	2446,92	+0,04
2412,31	0,10	4	vR						
2399,64	0,20	4	u	7	2399,84	-0,20			
2378,40	0,15	3	vR	6	2377,95	+0,45			
2374,10	0,50	5	su						
2345,41	0,05	4	vR	—	—	—	6	2345,48	-0,07
2301,57	1,00	6	vR	7	2302,17	-0,60			
2262,23	0,15	4							
2260,36	0,15	4							
2252,87	0,15	5							
2224,73	0,20	4							

Die beiden Tripletserien des Quecksilbers werden durch die Formeln dargestellt:

erste Nebenserie:

$$10^0 \lambda^{-1} = 40159,60 - 127\,484\,n^{-2} - 1\,252\,695\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 44792,87 - 127\,484\,n^{-2} - 1\,252\,695\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 46560,78 - 127\,484\,n^{-2} - 1\,252\,695\,n^{-4},$$

zweite Nebenserie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 40217,98 - 126\,361\,n^{-2} - 613\,268\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 44851,01 - 126\,361\,n^{-2} - 613\,268\,n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 46618,44 - 126\,361\,n^{-2} - 613\,268\,n^{-4}.$$

Dieselben geben für $n = 3$ wieder die ersten möglichen Werthe, und zwar für die erste Nebenserie: 9497, 6595, 5906; vielleicht ist die von anderen beobachtete starke Linie 6152 die dritte derselben. Die Triplets $n = 4$ und $n = 5$ der ersten Nebenserie haben wieder mehrfache Linien.

Für die erste Nebenserie ist: $\nu_1 = 4633,3$, $\nu_2 = 1767,9$,
 " " zweite " " $\nu_1 = 4633,0$, $\nu_2 = 1767,4$.

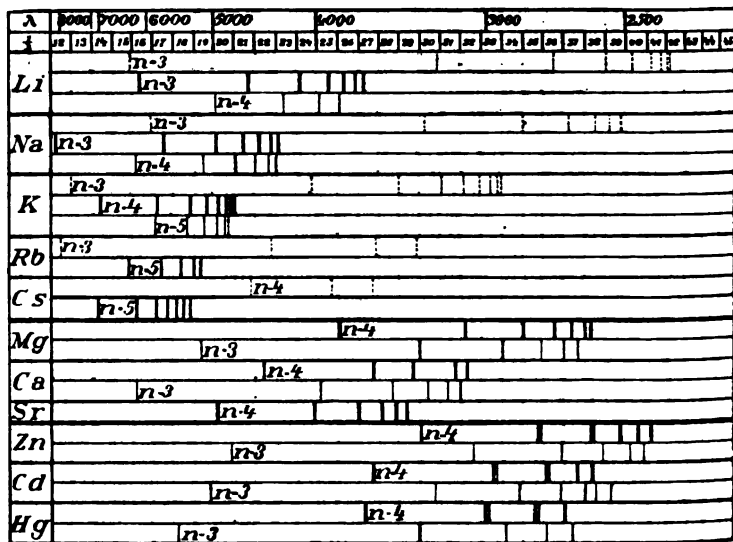
Hinter dem Triplet $n = 5$ der ersten Serie liegt wieder ein nach Violett verbreitertes Triplet, hinter $n = 6$ ein nach beiden Seiten unscharfes:

$$\begin{array}{lcl} 3007,02 & \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 4584,6 \\ \nu_2 = 1767,0 \end{array} \right\} & 2799,76 \\ 2642,70 & & 2478,09 \\ 2524,80 & & 2374,10 \end{array} \left. \begin{array}{l} \nu_1 = 4636,3 \\ \nu_2 = 1767,6 \end{array} \right\}$$

Ferner haben wir eine Reihe von Linienpaaren mit der Schwingungsdifferenz ν_1 bemerkt:

$$\begin{array}{lcl} 3680,74 (4 E) & \left. \begin{array}{l} 4631,8 \\ 3144,61 (5 E) \end{array} \right\} & 3305,23 (6 E) \\ 3085,41 (6 u) & \left. \begin{array}{l} 2865,14 (6 u) \\ 2835,26 (6 u) \end{array} \right\} & 4647,2 \\ 2699,74 (5 E) & \left. \begin{array}{l} 4680,0 \\ 2505,00 (6 u) \end{array} \right\} & 3264,33 (6) \\ & & 2835,26 (6) \\ & & 2672,77 (6 u) \\ & & 2378,40 (3 E) \end{array} \left. \begin{array}{l} 4636,0 \\ 4630,7 \end{array} \right\}$$

Um die Veränderung von einem Spectrum zum andern zu erkennen, haben wir in der Figur die Serien nach dem Maassstab der Schwingungszahlen gezeichnet. Der Voll-



ständigkeit halber sind auch die Alkalien nach unserer früheren Untersuchung herangezogen. Dabei ist von jeder Spectralgruppe, Paar oder Triplet, stets nur die erste Linie eingetragen, um nicht das Bild zu unklar zu machen. Bei den Alkalien ist in der ersten Linie die Hauptserie mit punktierten Strichen gezeichnet, dann folgt die erste Nebenserie mit dickem, dann die zweite mit dünnem Strich; ebenso ist bei den anderen Elementen die erste Nebenserie dicker,

die zweite dünner gezeichnet. Die Figur zeigt auf den ersten Blick, dass die untersuchten Elemente in drei Gruppen zerfallen: die Alkalien, die Gruppe des Magnesium, die Gruppe des Zinks. In jeder Gruppe rücken mit wachsendem Atomgewicht die Serien nach dem rothen Ende des Spectrums.

Diese Verschiebung spricht sich in unserer Formel $10^8 \lambda^{-1} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4}$ darin aus, dass die Constante A , welche ja die Schwingungszahl der letzten Linie (für $n = \infty$) ist, allmählich abnimmt. Dass auch die anderen Constanten sich gesetzmässig ändern, geht aus folgender Zusammenstellung derselben hervor.

	Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie		
	A	B	C	A	B	C
Mg	39796,10	130 398	1 432 090	39836,74	125 471	518 781
Ca	33919,51	123 547	961 696	34041,17	120 398	846 097
Sr	31080,64	122 328	837 473	—	—	—
Zn	42945,32	131 641	1 236 125	42954,59	126 919	532 850
Cd	40755,21	128 635	1 289 619	40797,12	126 146	555 137
Hg	40159,60	127 484	1 252 695	40217,98	126 361	613 268

Diese Tabelle zeigt ferner, dass die mittlere Constante B sich sehr wenig ändert, nur zwischen 120 und 132 schwankt; bei den Alkalien lag sie zwischen 110 und 122.

Bei den Alkalien hatten wir das wichtige Gesetz gefunden, dass die constante Schwingungsdifferenz der Paare fast genau proportional dem Quadrat des Atomgewichtes sei; Rydberg fand dasselbe Gesetz, gibt aber an, dass in jeder Gruppe des Mendelejeff'schen Systems die Schwingungsdifferenz etwas schneller wachse, als das Quadrat des Atomgewichtes. Die folgende Tabelle zeigt unsere Resultate:

	ν_1	ν_2	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	ν_1	ν_2
				(Atomgew.) ²	(Atomgew.) ²
Mg	40,7	20,2	2,01	713	354
	41,2	20,0	2,07	722	350
Ca	101,6	51,7	1,97	638	325
	105,8	52,7	2,03	664	327
Sr	394,0	185,9	2,12	517	244
Zn	386,4	189,8	2,036	918	451
	389,1	189,7	2,051	924	451
Cd	1159,4	542,0	2,139	929	434
	1171,7	541,8	2,163	939	433
Hg	4633,3	1767,9	2,621	1161	443
	4638,0	1767,4	2,621	1161	443

Die Tabelle zeigt, dass die Verhältnisse hier nicht so einfach sind, wie bei den Alkalien, dass aber die Rydberg'sche Bemerkung nicht angenähert richtig ist. Man muss vielmehr auch hier die beiden Gruppen des Mg und des Zn unterscheiden; in der ersten nimmt der Quotient ab, in der zweiten wächst er mit wachsendem Atomgewicht. Nimmt man ν_2 statt ν_1 , so ist in der zweiten Gruppe der Quotient nahezu constant, in der ersten nimmt er ab.

Die Tabelle zeigt ferner, dass der Quotient ν_1/ν_2 bei allen Elementen der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe nahezu = 2 ist, nur für Hg gleich 2,6. Ferner sieht man, dass ν_1 für die beiden Serien nicht identisch ist, sondern, mit Ausnahme von Hg, stets für die zweite Nebenserie etwas grösser. Bei ν_2 fallen die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Für die drei Elemente Zn, Cd, Hg sind noch weitere Aehnlichkeiten ausser den Serien zu erwähnen: jedes der Elemente zeigt ein Triplet, welches unscharf nach Violett ist und etwas kleinere Wellenlänge besitzt, als das Triplet 5 der ersten Serie, und ein Triplet, welches unscharf nach beiden Seiten ist und dicht unter dem Triplet 6 der ersten Serie liegt. Auch diese Triplets sind in die Tafel eingetragen mit schwacher Linie in der Reihe für die erste Nebenserie. Endlich besitzt jedes der Elemente im äussersten Ultraviolett eine ausserordentlich stark verbreiterte umgekehrte Linie in ähnlicher Lage gegen die Serien. Durch eine solche unverhältnissmässig starke Linie, allerdings in anderer Lage, bei 2852, wird Mg an die Gruppe des Zn angeschlossen. Vielleicht auch haben wir in diesen Linien den Anfang einer Hauptserie dieser Elemente zu sehen, welche dann noch weiter im Ultraviolett verlaufen würde.¹⁾

Schliesslich sei noch folgende Bemerkung gemacht, welche allerdings provisorischer Natur ist: Trägt man die Atomgewichte der Elemente als Abscissen auf der x -Axe auf, die erste Constante A , welche die wichtigste ist, insofern sie die Lage der Serien im Spectrum bestimmt, als

1) Schumann (Chem. News. 62. p. 299. 1890) hat kürzlich bei vielen Elementen noch weit kürzere Wellen photographiren können.

Ordinate, so liegen die zu einer Familie von Elementen (Alkalien, Mg, Zn) gehörenden Punkte auf einer Kurve, welche mit wachsendem Atomgewicht sich der x -Axe nähert und ihr parallel wird. Trägt man dagegen die Grössen $1/\lambda$, also die kleinste Wellenlänge der Triplets für alle Elemente als Ordinaten auf, so geben sie eine periodisch auf- und abschwankende Curve, welche dieselbe Gestalt zu haben scheint, wie die Curve, welche die Atomvolumina als Function des Atomgewichts darstellt. (Siehe Meyer, *Moderne Theorien der Chemie*.) Die Zahl der von uns untersuchten Elemente ist aber noch zu gering, als dass wir über den wirklichen Verlauf der Curve Sicheres aussagen könnten.

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit ist uns die ausführliche Abhandlung von Rydberg¹⁾ zugegangen, welche wir bis dahin nur aus Auszügen kannten. Wir wollen indessen hier die Besprechung seiner Resultate nicht wiederholen, sondern verweisen auf unsere Nachschrift in den Abhandl. der Berl. Acad. 1891.

Hannover, April 1891.

1) Rydberg, Kongl. Swensk. Vetensk. Acad. Handl. 23. Nr. 11. 1890.

X. Zur Theorie des Lichtes; von W. Voigt.

In einer Reihe von in den Jahren 1883 bis 1886 veröffentlichten Abhandlungen habe ich versucht, eine Zusammenstellung und Anwendung aller innerhalb eines aus Aether und Materie gemischten Körpers möglichen Kräfte zu geben, welche die Energie einer darin fortgepflanzten Bewegung entweder unter allen Umständen erhalten oder unter allen Umständen vermindern — und zwar im allgemeinen unter der Beschränkung, dass die Excursionen der ponderablen Theile verschwindend klein gegen diejenigen der Aethertheilchen, und dass die wirkenden Kräfte lineäre Functionen dieser Excursionen sind. Die so gefundenen allgemeinen Gesetze der Kräfte, welche der Aether erfährt, gestatteten, wenn man sie mit der Annahme verbindet, dass beim Uebergang einer Bewegung durch die Grenze zweier Medien, d. h. in einer unendlich dünnen Schicht längs der Grenze, niemals ein endlicher Betrag von Energie verloren geht, Gesetze für die Fortpflanzung von Oscillationen abzuleiten, welche mit den für die Fortpflanzung von Lichtschwingungen in isotropen und nichtisotropen, absorbirenden und nichtabsorbirenden Körpern gültigen gemäss der Beobachtung vollständig übereinstimmen.

Wenn ich mich anschicke, im Folgenden eine Ergänzung dieser Betrachtungen zu geben, so liegt mir zunächst ob, die Frage zu beantworten, in wie weit die von mir angewandte Betrachtungsweise noch einen Nutzen besitzt und also ein Interesse verdient, nachdem durch die Beobachtungen des Hrn. Hertz die Identität der Lichtschwingungen mit gewissen electrischen Erscheinungen so äusserst wahrscheinlich gemacht ist.

Dazu weise ich darauf hin, dass die von mir gewählte Fragestellung eine so allgemeine ist, dass sie keinerlei Beschränkung weder über die Natur des schwingenden Mediums, noch über den Ursprung der wirkenden Kräfte enthält, dass

also z. B. Nichts daran hindert, letztere als electriche zu betrachten.

Auch die Voraussetzung der Incompressibilität des Aethers ist nur als ein Ausdruck der Erfahrung zu betrachten, dass bei den Lichtschwingungen eine Compression nicht zu Stande kommt; und es macht für die analytische Formulirung keinen Unterschied, ob diese Erscheinung durch eine dem Aether individuelle Eigenschaft oder aber durch die Natur der z. B. von den ponderabeln Theilen auf ihn ausgeübten Kräfte bedingt ist. Durch diese Ueberlegung werden auch alle Einwände gegen die mechanische Betrachtungsweise, welche an die Nichtvorstellbarkeit eines „festen“ den ganzen Weltraum erfüllenden Körpers knüpfen, von vorn herein als hinfällig erwiesen.

Es ist der Vorzug grösster Allgemeinheit, der mich veranlasst hat, für die Behandlung der optischen Phänomene diesen gewissermaassen mathematischen Standpunkt einzunehmen, obgleich ich mir von allem Anfang an darüber klar gewesen bin, dass derselbe manche specielle Frage, die zur Erledigung eine bestimmte physikalische Vorstellung erfordert, unbeantwortet lassen muss. Aber die Unmöglichkeit, die meisten der zur Erklärung ehemals gemachten Hypothesen auf noch andere Weise zu prüfen, als an eben den Erscheinungen, die zu erklären sie ersonnen sind, liess es mir lohnend erscheinen, einen Weg einzuschlagen, der von unanfechtbaren mechanischen Grundsätzen ausgehend sich zugleich specieller Voraussetzungen nach Möglichkeit enthält.

Dieser Weg gewinnt meines Erachtens besonders an Bedeutung in denjenigen Gebieten, in welchen man mit der einfachen Uebertragung der für electriche Schwingungen in ponderabeln Leitern und Nichtleitern erwiesenen Gesetze auf die Lichtschwingungen nicht mehr auskommt und wo man die Einwirkung der ponderabeln Theile auf den Aether heranziehen muss. Denn hier wird man, wenn anders der „physikalische“ Standpunkt gewahrt werden soll, mit Nothwendigkeit zu sehr speciellen Vorstellungen über den Mechanismus dieser Wechselwirkungen gedrängt, bei deren Ausbildung das Streben nach Einfachheit der Annahmen im Interesse der Möglichkeit einer theoretischen Behandlung mit der Wahrscheinlichkeit

derselben nur zu leicht in Conflict kommt. Natürlich ist es jederzeit von hohem Interesse, durch theoretische Verfolgung einer solchen Vorstellung und Vergleichung der Resultate mit der Beobachtung Aufklärung über die Zulässigkeit der gemachten Voraussetzungen zu erhalten; aber um zum ersten Male die Gesetze für irgend einen Bereich von Erscheinungen abzuleiten, scheint mir der von mir gewählte Weg ungleich sicherer und kürzer.

Und selbst wenn es einmal gelingen sollte, alle optischen Erscheinungen durch einfache Uebertragung völlig sicher-gestellter electricischer und magnetischer Gesetze zu erklären, dürfte der Nachweis, dass die Endformeln von ganz anderer Seite her übereinstimmend mit der Beobachtung gewonnen werden können, noch ein gewisses Interesse besitzen, um so mehr, als früher oder später ohne Zweifel die Aufgabe in Angriff genommen werden wird, ebenso wie man jetzt Probleme, die früher als mechanische behandelt wurden, als electricische betrachtet, umgekehrt die electricischen Vorgänge mechanisch zu erklären.

Aus allen diesen Gründen schien es mir nicht ganz überflüssig, auf dem von mir ehemals gewählten mehr mathematischen Wege noch weitere Resultate zu erstreben. Die nachstehenden Entwicklungen enthalten von dergleichen Folgendes.

In dem I. Abschnitt wird durch Beseitigung einer früher gemachten unnöthig beschränkenden Annahme eine allgemeinere Form der anzunehmenden Kräfte gewonnen, welche die Eigenschaft hat, für die Gesetze der Dispersion höchst allgemeine Gestalten zu ergeben. Im II. Abschnitt werden diese allgemeinen Kräfte der Bedingung unterworfen, dass sie unter keinen Umständen eine Compression innerhalb des Aethers hervorrufen und dadurch in überraschender Weise vereinfacht und specialisirt. Im III. Abschnitt werden die allgemeinen Grenzbedingungen entwickelt, im IV. der Zusammenhang dargelegt, welcher zwischen den Hauptgleichungen nach der Fresnel'schen und Neumann'schen Anschauung besteht und schliesslich eine Vergleichung der Resultate der Entwicklung der ersten drei Abschnitte mit denen der electricischen Theorie durchgeführt.

I. Wir wenden uns zunächst zur Entwicklung der allgemeinsten Ausdrücke, welche sich für die Kräfte, die der Aether innerhalb eines ponderablen Körpers erfährt, ergeben, wenn wir die Forderung aufstellen, dass sie unter allen Umständen die Energie fortgepflanzter Verrückungen ungeändert erhalten sollen. Solange die Excursionen der ponderablen Theile klein gegen diejenigen des Aethers angenommen werden, kann man die innern Kräfte des Aethers und die von den ponderablen Theilen ausgeübten in die eine Bezeichnung (A), (B), (Γ) zusammenfassen.

Diese Componenten zerlegen wir in Theile $A_1, A_2 \dots$ von der Form:

$$(1) \quad \begin{cases} + A_1 = A, \\ - A_2 = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}, \\ + A_3 = \frac{\partial^2 A_{xx}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_{xy}}{\partial x \partial y} + \dots, \\ \dots \end{cases}$$

und bringen die Arbeit S dieser Kräfte während der Zeiteinheit durch mehrfache theilweise Integration auf die Form eines Raum- und eines Oberflächenintegrals:

$$(2) \quad S = J_k + J_0,$$

wobei ersteres die Form hat:

$$(3) \quad \begin{cases} J_k = \int dk (Au' + Bv' + \Gamma w') \\ + \int dk \left(A_x \frac{\partial u'}{\partial x} + A_y \frac{\partial u'}{\partial y} + A_z \frac{\partial u'}{\partial z} + \dots \right) \\ + \int dk \left(A_{xx} \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + \dots \right) \\ + \dots \end{cases}$$

Sollen innerhalb desselben Mediums verschiedene Wellen sich einfach superponiren, so müssen die $A, A_x, A_{xx} \dots$ lineäre Function der Verrückungen u, v, w und ihrer Differentialquotienten sein.

Erreicht die Bewegung noch nirgends die Oberfläche des betrachteten Mediums, so verschwindet J_0 und es bleibt $S = J_k$. Die Kräfte haben den Charakter der die Energie erhaltenden, wenn S die Form eines vollständigen Differential-

quotienten nach der Zeit hat von einer Function, die in jedem Moment nur von der augenblicklichen Configuration des Systems abhängt, d. h. also, wenn die zu integrierenden Functionen die gleiche Eigenschaft haben.

Es ist ohne Weiteres klar, dass die

$$A, \dots \text{ nur Glieder der Form } \frac{\partial^h u}{\partial t^h}, \dots$$

$$A_x, \dots \quad \quad \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^h u}{\partial t^h} \right), \dots$$

$$A_{xx}, \dots \quad \quad \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial^h u}{\partial t^h} \right), \dots$$

enthalten können, und die Frage nach den allgemeinsten die Energie erhaltenden Kräften kommt hinaus auf die, *unter welchen Bedingungen ein Aggregat von Gliedern der Form $\partial^h \varphi / \partial t^h \cdot \partial \psi / \partial t$ ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit sein kann.*

Die Bedingung hierfür habe ich früher zu eng gefasst und habe gemeint, es könnten höhere als dritte Differentialquotienten nach der Zeit nicht auftreten; vor einiger Zeit bin ich gelegentlich der Wiederdurchsicht der früheren Publicationen darauf aufmerksam geworden, dass diese Beschränkung nicht nöthig ist. Die hierdurch zu gewinnende Verallgemeinerung meiner Formeln ist der erste Gegenstand dieser Mittheilung.

Setzt man abgekürzt:

$$\frac{\partial^h \varphi}{\partial t^h} = \varphi^h,$$

so erhält man durch theilweise Integration leicht die Formel:

$$\int \varphi' \psi^k dt = \varphi' \psi^{k-1} - \varphi'' \psi^{k-2} \pm \dots \\ + (-1)^k \varphi^{k-1} \psi' - (-1)^k \int \varphi^k \psi' dt$$

oder:

$$(4) \quad \int (\varphi' \psi^k + (-1)^k \varphi^k \psi') dt = \varphi' \psi^{k-1} - \varphi'' \psi^{k-2} \pm \dots \\ + (-1)^k \varphi^{k-1} \psi'.$$

Hieraus folgt, dass ein Aggregat von der Form:

$$\varphi' \psi^k + (-1)^k \varphi^k \psi'$$

stets ein Differentialquotient nach der Zeit ist.

Eine Beschränkung auf $k \leq 3$ ergibt sich nur, wenn man die Voraussetzung macht, dass die zu differentiirende Function (im Falle der Arbeit S das Potential der wirkenden Kräfte) lauter Glieder mit gleichen Differentialquotienten enthält, — eine Voraussetzung, die ich früher stillschweigend, aber ohne Grund, nach Analogie des Potentials der elastischen Kräfte gemacht hatte.

Für die Anwendung unterscheiden wir vier wichtige specielle Fälle.

I. k sei eine gerade Zahl $= 2n$.

1. Ist dann noch $\varphi = \psi$, so ergibt sich:

$$\varphi' \varphi^{2n} = \frac{d}{dt} \left(\varphi' \varphi^{2n-1} - \varphi'' \varphi^{2n-2} \pm \dots - \frac{(-1)^n}{2} \varphi^n \varphi^n \right);$$

das Product $\varphi' \varphi^{2n}$ ist also stets ein Differentialquotient nach der Zeit.

2. Ist φ nicht gleich ψ , so ist:

$$\varphi' \psi^{2n} + \psi' \varphi^{2n} = \frac{d}{dt} (\varphi' \psi^{2n-1} - \varphi'' \psi^{2n-2} \pm \dots + \varphi^{2n-1} \psi');$$

das Aggregat $\varphi' \psi^{2n} + \psi' \varphi^{2n}$ ist also ebenfalls stets ein Differentialquotient nach der Zeit.

II. k sei eine ungerade Zahl, $= 2n + 1$.

3. Ist dann $\varphi = \psi$, so verschwindet in (4) das Integral links, $\varphi' \varphi^{2n+1}$ ist also kein Differentialquotient nach der Zeit.

4) Ist aber φ nicht gleich ψ , so folgt aus (4):

$$\varphi' \psi^{2n+1} - \psi' \varphi^{2n+1} = \frac{d}{dt} (\varphi' \psi^{2n} - \varphi'' \psi^{2n-1} \pm \dots - \varphi^{2n} \psi');$$

das Aggregat $\varphi' \psi^{2n+1} - \psi' \varphi^{2n+1}$ ist also wiederum ein Differentialquotient nach der Zeit.

Hieraus erschliesst man leicht folgende Regeln über die Gesetze der allgemeinen die Energie erhaltenden Kräfte.

Kräfte erster Art, proportional mit geraden Differentialquotienten nach der Zeit.

$$(5) \quad \begin{cases} A^{(2n)} = \alpha_{11}^{(2n)} u^{2n} + \alpha_{12}^{(2n)} v^{2n} + \alpha_{13}^{(2n)} w^{2n}, \\ B^{(2n)} = \alpha_{21}^{(2n)} u^{2n} + \alpha_{22}^{(2n)} v^{2n} + \alpha_{23}^{(2n)} w^{2n}, \\ \Gamma^{(2n)} = \alpha_{31}^{(2n)} u^{2n} + \alpha_{32}^{(2n)} v^{2n} + \alpha_{33}^{(2n)} w^{2n}, \\ \alpha_{hk}^{(2n)} = \alpha_{kh}^{(2n)}; \end{cases}$$

$$S' = \int d\sigma (\bar{A} \cos(nx) + \bar{M} \cos(ny) + \bar{N} \cos(nz)).$$

Nimmt man die drei Glieder gesondert vor, setzt also zunächst M und N gleich Null, so gelangt man zu dem Ansatz:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_a = \sum A_a^{(h)}, \dots, \\ A_a^{(h)} = \delta_{11}^{(h)} \frac{\partial^h u'}{\partial x^h} + \delta_{12}^{(h)} \frac{\partial^h v'}{\partial x^h} + \delta_{13}^{(h)} \frac{\partial^h w'}{\partial x^h}, \\ B_a^{(h)} = \delta_{21}^{(h)} \frac{\partial^h u'}{\partial x^h} + \delta_{22}^{(h)} \frac{\partial^h v'}{\partial x^h} + \delta_{23}^{(h)} \frac{\partial^h w'}{\partial x^h}, \\ \Gamma_a^{(h)} = \delta_{31}^{(h)} \frac{\partial^h u'}{\partial x^h} + \delta_{32}^{(h)} \frac{\partial^h v'}{\partial x^h} + \delta_{33}^{(h)} \frac{\partial^h w'}{\partial x^h}. \end{array} \right.$$

Damit $A_a^{(h)} u' + B_a^{(h)} v' + \Gamma_a^{(h)} w'$ ein Differentialquotient nach x sei, muss nach den auf p. 414 angestellten Entwicklungen:

$$\begin{array}{ll} \text{für } h = 2n - 1 & \delta_{hk}^{(2n)} = \delta_{kh}^{(2n)}, \\ \text{für } h = 2n & \delta_{hk}^{(2n+1)} = 0, \quad \delta_{kh}^{(2n+1)} = -\delta_{kh}^{(2n+1)} \end{array}$$

sein.

Die Anzahl der möglichen Werthe n beschränkt sich, wenn man als durch die Beobachtung wahrscheinlich gemacht betrachtet, dass auch unter der Wirkung dieser Kräfte nie mehr als zwei verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in derselben Richtung eintreten. Denn dann darf h nicht grösser als 2 werden. $h=0$ und $h=2$ gibt aber, wie man leicht übersieht, ein System von Werthen, welches schon in (11) und (12) enthalten ist. Es bleibt sonach als allgemeinstes:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_a = \delta_{11} \frac{\partial u'}{\partial x} + \delta_{12} \frac{\partial v'}{\partial x} + \delta_{13} \frac{\partial w'}{\partial x}, \\ B_a = \delta_{21} \frac{\partial u'}{\partial x} + \delta_{22} \frac{\partial v'}{\partial x} + \delta_{23} \frac{\partial w'}{\partial x}, \\ \Gamma_a = \delta_{31} \frac{\partial u'}{\partial x} + \delta_{32} \frac{\partial v'}{\partial x} + \delta_{33} \frac{\partial w'}{\partial x}, \end{array} \right. \quad \text{wo:} \quad \delta_{hk} = \delta_{kh}$$

ist. Daraus folgt dann:

$$2\Lambda = \delta_{11} u'^2 + \delta_{22} v'^2 + \delta_{33} w'^2 + 2\delta_{23} v'w' + 2\delta_{31} w'u' + 2\delta_{12} u'v'.$$

Bei Berücksichtigung der Glieder mit M und N ergibt sich ebenso:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_b = \varepsilon_{11} \frac{\partial u'}{\partial y} + \varepsilon_{12} \frac{\partial v'}{\partial y} + \varepsilon_{13} \frac{\partial w'}{\partial y}, \\ \dots \dots \dots \\ A_c = \varepsilon_{11} \frac{\partial u'}{\partial z} + \varepsilon_{12} \frac{\partial v'}{\partial z} + \varepsilon_{13} \frac{\partial w'}{\partial z}, \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Wie für diese Gattung von Kräften durch die angestellte Betrachtung keine erweiterte Gestalt gewonnen ist, so gilt ersichtlich gleiches auch von denen, welche ich als absorbirende eingeführt habe, weil sie die Eigenschaft besitzen, unter allen Umständen die Energie einer fortgepflanzten Bewegung zu vermindern. Für sie bleiben die früheren Ansätze:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1^{III} = \gamma_{11} u' + \gamma_{12} v' + \gamma_{13} w', \\ B_1^{III} = \gamma_{21} u' + \gamma_{22} v' + \gamma_{23} w', \\ \Gamma_1^{III} = \gamma_{31} u' + \gamma_{32} v' + \gamma_{33} w', \\ \gamma_{hk} = \gamma_{kh}, \end{array} \right.$$

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} -A_x^{III} = c_{11} \frac{\partial u'}{\partial x} + c_{12} \frac{\partial u'}{\partial y} + c_{13} \frac{\partial u'}{\partial z} + c_{14} \frac{\partial v'}{\partial x} + \dots, \\ -A_y^{III} = c_{21} \frac{\partial u'}{\partial x} + c_{22} \frac{\partial u'}{\partial y} + c_{23} \frac{\partial u'}{\partial z} + c_{24} \frac{\partial v'}{\partial x} + \dots, \\ \dots \dots \dots \\ c_{hk} = c_{kh}. \end{array} \right.$$

Die Coëfficienten γ_{hk} und c_{hk} unterliegen nur denjenigen Ungleichungen, welche erfüllt sein müssen, damit die Arbeit der vorstehenden Kräfte eine negative Summe von Quadraten ist. Die Beziehungen $\gamma_{hk} = \gamma_{kh}$ und $c_{hk} = c_{kh}$ enthalten keine Beschränkungen, da, wenn sie nicht erfüllt wären, sich aus den Systemen (16) und (17) zwei von der Form (11) und (12) absondern lassen würden, welche Energie erhaltende Kräfte darstellen.

Wenn bei den übrigen Kräften das Vorkommen höherer Differentialquotienten nach der Zeit als des zweiten sich mit der Erhaltung der Energie vereinbar erwiesen hat, so mag das Beibehalten solcher Glieder zunächst Befremden erregen. Es ist aber zu bedenken, dass die Kräfte, welche in den Differentialgleichungen auftreten, keineswegs die Elementarwirkungen sind, welche von der ponderablen Materie auf den Aether ausgeübt werden, sondern die Resultate der gewiss sehr complicirten Vorgänge darstellen, welche sich im Innern der einzelnen Molecüle abspielen.

II. Die Annahme der Incompressibilität des Lichtäthers ist zuerst von Hrn. C. Neumann¹⁾ bei seiner Entwicklung einer Theorie der Drehung der Polarisationssebene gemacht worden; bei der Theorie der Doppelbrechung ist sie dann von Hrn. F. Neumann²⁾, bei der Theorie der Reflexion und Brechung von Hrn. Von der Mühl³⁾ u. A. angewandt.

In allen diesen Untersuchungen erscheint die Formel:

$$\delta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

als eine neben den Bewegungsgleichungen den drei Unbekannten u, v, w aufzuerlegende Bedingung, die nach der Methode des Multiplcators von Lagrange behandelt wird. Dass dieser Multiplcator dabei die Rolle eines zu den elastischen Kräften hinzutretenden hydrostatischen Druckes spielt, ist von Hrn. F. Neumann⁴⁾ ausgesprochen worden.

Ich habe mich zuerst ganz an die frühere Auffassung angeschlossen, welche die Bedingung $\delta = 0$ als eine Eigenschaft des Lichtäthers hervortreten lässt; später habe ich den hydrostatischen Druck mit den anderen Kräften zu einem gemeinsamen Potential zusammengefasst⁵⁾, wie das der Auffassung entspricht, dass die Bedingung $\delta = 0$ eine Eigenschaft der wirkenden Kräfte bezeichne. Aber ich habe mich darauf beschränkt, diese Bedingung nur bei Lichtbewegung in ebenen Wellen einzuführen und mit den speciellen hier resultirenden Werthen des hydrostatischen Druckes zu rechnen.

Hr. P. Volkmann⁶⁾ hat zuerst in dem speciellen Falle, dass nur die Kräfte der gewöhnlichen Elasticitätstheorie wirken, die Bedingung $\delta = 0$ zur näheren Bestimmung der Constanten des Potentials allgemein angewandt, und seine Methode unter Vermeidung eines von ihm gemachten kleinen Versehens erweist sich auch in unserem viel allgemeineren Problem äusserst nützlich.

1) C. Neumann, Die magn. Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, Halle 1863. p. 34.

2) F. Neumann, Vorles. über Elasticität. Leipzig 1885. p. 241.

3) Von der Mühl, Dissertation. Königsberg 1866.

4) F. Neumann, l. c. p. 245.

5) W. Voigt, Wied. Ann. 24. p. 160. 1885.

6) P. Volkmann, Wied. Ann. 35. p. 354. 1888.

Wir wollen demgemäss jetzt die Specialisirungen vornehmen, welche sich für die oben aufgestellten Ausdrücke der Kräfte ergeben, wenn man ihnen die Bedingung auferlegt, unter keinen Umständen eine Compression des Aethers hervorzurufen.

Da die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\varepsilon u'' = A - \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right),$$

$$\varepsilon v'' = B - \left(\frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y} + \frac{\partial B_z}{\partial z} \right),$$

$$\varepsilon w'' = \Gamma - \left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_y}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} \right),$$

und die ersten und zweiten Glieder rechts voneinander ganz unabhängig sind, so ergibt $\delta = 0$ oder $\delta'' = 0$ zunächst:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y} + \frac{\partial B_z}{\partial z} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_y}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} \right) &= 0, \end{aligned}$$

und diese Gleichungen zerfallen, da sie allgemein gelten sollen, wiederum je in so viele, als in ihnen voneinander unabhängige Differentialquotienten der Variablen u, v, w vorkommen.

Benutzt man die Ausdrücke (5) für die $A^{(2n)}, B^{(2n)}, \Gamma^{(2n)}$, so erkennt man, dass für dieselben:

$$\alpha_{11}^{(2n)} = \alpha_{22}^{(2n)} = \alpha_{33}^{(2n)}; \quad \alpha_{12}^{(2n)} = \alpha_{23}^{(2n)} = \alpha_{31}^{(2n)} = 0,$$

und also auch:

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \alpha, \quad \alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0$$

sein muss. Sonach reducirt sich das System (9) auf:

$$(18) \quad A_1^I = \alpha u, \quad B_1^I = \alpha v, \quad \Gamma_1^I = \alpha w,$$

und man erkennt leicht, dass sich diese Glieder in dem Falle periodischer Bewegungen in den Bewegungsgleichungen einfach mit der Dichtigkeit des Aethers combiniren in der Form $(\varepsilon + \alpha \tau^2)$, — ein Umstand, der ihr Vorkommen nicht eben wahrscheinlich macht. Denn sie geben unter keinen Umständen eine Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Richtung. Die Betrachtung der Grenzbe-

dingungen wird noch weitere Gründe dafür liefern, dass ich ehemals bei den Anwendungen der Theorie meist die Coëfficienten α gleich Null gesetzt habe.

Dasselbe Verfahren, angewandt auf die Kräfte (7), gibt aber:

$$\beta_{hk}^{(2n+1)} = 0,$$

und damit auch die Kräfte:

$$(19) \quad A_1^{II} = B_1^{II} = \Gamma_1^{II} = 0.$$

Legen wir also den Kräften A^I, B^I, Γ^I und $A^{II}, B^{II}, \Gamma^{II}$, welche nur Differentialquotienten nach der Zeit enthalten, die Bedingung $\delta = 0$ auf, so reduciren sie sich auf:

$$A_1^I = \alpha u, \quad B_1^I = \alpha v, \quad \Gamma_1^I = \alpha w, \\ A_1^{II} = B_1^{II} = \Gamma_1^{II} = 0.$$

Complicirter ist die Betrachtung der übrigen Kräfte (6) und (8). Hier erhält man als zu erfüllende Bedingung je eine Gleichung, die linear ist in den dritten Differentialquotienten der u, v, w nach den Coordinaten. Aber diese sind nicht sämmtlich von einander unabhängig, sondern aus $\delta = 0$ folgen durch zweimalige Differentiation die sechs Bedingungen ¹⁾:

$$\frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial x \partial y} = 0.$$

Mit ihrer Hülfe hat man also sechs der dreissig dritten Differentialquotienten der u, v, w durch die übrigen auszudrücken und hiernach die Coëfficienten jener einzeln gleich Null zu setzen. Für die zu eliminirenden wählt man am symmetrischsten die folgenden:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y \partial z}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y \partial z}, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y \partial z}.$$

Die Resultate der Rechnung sind folgende Beziehungen, in denen die σ_h und α_h zur Vereinfachung der Darstellung eingeführte neue Constanten sind.

1) Diese übersehen zu haben ist der oben erwähnte Fehler der Volkmann'schen Betrachtung; ein später gemachter Versuch der Berichtigung ist meines Erachtens nicht geglückt (s. Schriften der phys.-ökon. Ges. in Königsberg 21. p. 7. 1890).

$$(20) \left\{ \begin{aligned} a_{14} &= a_{17} = a_{52} = a_{53} = a_{93} = a_{96} = 0, \\ a_{11} &= a_1', \quad a_{55} = a_2', \quad a_{99} = a_3', \\ a_{22} &= a_3 + a_1', \quad a_{33} = a_2 + a_1', \quad a_{44} = a_3 + a_2', \quad a_{66} = a_1 + a_3', \\ a_{77} &= a_2 + a_3', \quad a_{38} = a_1 + a_3', \\ -(a_{59} + a_{68}) &= a_3' + a_2' + a_1, \quad -(a_{19} + a_{37}) = a_3' + a_1' + a_2, \\ &\quad -(a_{51} + a_{43}) = a_1' + a_2' + a_3, \\ -a_{47} &= a_{16} + a_{34} = a_{18} + a_{27} = a_4 - a_4', \\ -a_{28} &= a_{53} + a_{62} = a_{57} + a_{48} = a_5 - a_5', \\ -a_{36} &= a_{92} + a_{83} = a_{49} + a_{78} = a_6 - a_6', \\ a_{23} &= -a_4, \quad a_{64} = -a_5, \quad a_{78} = -a_6 \\ a_{56} &= a_{98} = -a_4', \quad a_{13} = a_{97} = -a_5', \quad a_{12} = a_{54} = -a_6'. \end{aligned} \right.$$

Hierbei sind die oberen Indices ($2n$) fortgelassen, also die Beziehungen sogleich für die $a_{hk} = \sum (-1)^n a_{hk}^{(2n)} / \tau^{2n}$ aufgestellt.

Bei Einführung dieser Relationen lassen sich die Kräfte A_2^I, B_2^I, Γ_2^I folgendermaassen schreiben:

$$(20) \quad A_2^I = \frac{\partial \Psi^I}{\partial z} - \frac{\partial X^I}{\partial y}, \quad B_2^I = \frac{\partial X^I}{\partial x} - \frac{\partial \Phi^I}{\partial z}, \quad \Gamma_2^I = \frac{\partial \Phi^I}{\partial y} - \frac{\partial \Psi^I}{\partial x}.$$

worin:

$$(20') \left\{ \begin{aligned} \Phi^I &= X^I + \frac{\partial N^I}{\partial y} - \frac{\partial M^I}{\partial z}, & \Psi^I &= Y^I + \frac{\partial \Lambda^I}{\partial z} - \frac{\partial N^I}{\partial x}, \\ X^I &= Z^I + \frac{\partial M^I}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda^I}{\partial y} \end{aligned} \right.$$

und:

$$(21) \left\{ \begin{aligned} X^I &= \frac{\partial P}{\partial \xi}, & Y^I &= \frac{\partial P}{\partial \eta}, & Z^I &= \frac{\partial P}{\partial \zeta}, \\ 2P &= a_1 \xi^2 + a_2 \eta^2 + a_3 \zeta^2 + 2(a_4 \eta \zeta + a_5 \zeta \xi + a_6 \xi \eta) \end{aligned} \right.$$

aber:

$$(22) \left\{ \begin{aligned} \Lambda^I &= \frac{\partial \Pi}{\partial u}, & M^I &= \frac{\partial \Pi}{\partial v}, & N^I &= \frac{\partial \Pi}{\partial w}, \\ 2\Pi &= a_1' u^2 + a_2' v^2 + a_3' w^2 + 2(a_4' v w + a_5' w u + a_6' u v) \end{aligned} \right. \text{ ist.}$$

Hierin bezeichnen:

$$(24') \quad \xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}$$

die doppelten Rotationscomponenten um die Coordinatenachsen, zwischen denen die Beziehung besteht:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0.$$

Sondert man die Werthe A_2^I, B_2^I, Γ_2^I in die beiden Theile, von denen der eine die Constanten mit, der andere die Constanten ohne Index enthält, so stellen die ersteren

die Fresnel'schen, die zweiten die Neumann'schen auf den Aether wirkenden Kräfte dar, je auf ein gegen das bezügliche Symmetrieaxensystem geneigtes Axenkreuz bezogen.

Die allgemeinsten mit dem Princip der Energie und mit der Gleichung $\delta = 0$ vereinbaren Kräfte A_2^I, B_2^I, Γ_2^I stimmen also weder mit den Neumann'schen noch mit den Fresnel'schen Ausdrücken überein, sind auch nicht einmal symmetrisch gegen drei aufeinander senkrechte Axen, aber sie stellen sich für jede Farbe dar als die Superposition zweier Kraftsysteme, die in Bezug auf zwei im allgemeinen verschiedene Axenkreuze symmetrisch vertheilt sind und von denen das eine mit den Neumann'schen, das andere mit den Fresnel'schen Werthen identisch ist.

Dies Resultat ist von einer überraschenden Einfachheit und führt, wenn man die auf die Beobachtung gegründete Annahme einführt, dass für eine jede Farbe die optischen Erscheinungen in durchsichtigen nicht activen Krystallen in Bezug auf drei zu einander normale Axen symmetrisch sind, mit Nothwendigkeit entweder zu dem Neumann'schen oder zu dem Fresnel'schen System der Gesetze der Doppelbrechung.

Irgend ein Grund dafür, das eine oder das andere System zu bevorzugen, ist auf diesem Stadium der Entwicklung noch nicht vorhanden.

Die Anwendung desselben Verfahrens auf die Kräfte des Systems (8) liefert die Bedingungen für die Constanten $b_{hk}^{(2n+1)}$ und demgemäss auch die $b_{hk} = \sum (-1)^n b_{hk}^{(2n+1)} / \tau^{2n}$, in denen b_1, b_2, b_3 neue Constanten bezeichnen:

$$(28) \quad \begin{cases} b_{14} = b_{25} = b_{59} = b_{39} = b_{69} = b_{17} = 0 \\ -b_{47} = -(b_{16} + b_{34}) = +(b_{18} + b_{27}) = b_1, \\ b_{28} = -(b_{35} + b_{26}) = -(b_{48} + b_{67}) = b_2, \\ -b_{36} = -(b_{67} + b_{49}) = +(b_{34} + b_{29}) = b_3. \end{cases}$$

Die Voraussetzung, dass sie unter keinen Umständen eine Compression oder Dilatation des Aethers verursachen, bringt die Kräfte $A_2^{II}, B_2^{II}, \Gamma_2^{II}$ auf die Form:

$$(24) \quad \begin{cases} A_2^{II} = b_1 \frac{\partial \xi'}{\partial x} + b_2 \frac{\partial \xi'}{\partial y} + b_3 \frac{\partial \xi'}{\partial z}, \\ B_2^{II} = b_1 \frac{\partial \eta'}{\partial x} + b_2 \frac{\partial \eta'}{\partial y} + b_3 \frac{\partial \eta'}{\partial z}, \\ \Gamma_2^{II} = b_1 \frac{\partial \zeta'}{\partial x} + b_2 \frac{\partial \zeta'}{\partial y} + b_3 \frac{\partial \zeta'}{\partial z}. \end{cases}$$

Setzt man noch:

$$b_1 = b\alpha, \quad b_2 = b\beta, \quad b_3 = b\gamma,$$

wo α, β, γ die Richtungs cosinus einer gewissen Richtung a sind, so wird:

$$(24') \quad A_2^{II} = b \frac{\partial \xi'}{\partial a}, \quad B_2^{II} = b \frac{\partial \eta'}{\partial a}, \quad \Gamma_2^{II} = b \frac{\partial \zeta'}{\partial a}.$$

Diese allgemeinsten mit dem Energieprincip und der Gleichung $\delta = 0$ vereinbaren Kräfte der $A_2^{II}, B_2^{II}, \Gamma_2^{II}$ sind hiernach rings um die Aze a gleichmässig vertheilt und geben Wirkungen, welche vollständig mit denen zusammenfallen, die in einem homogenen magnetischen Felde, dessen Kraftlinien der Richtung a parallel laufen, beobachtet werden.

Mit der vorstehenden Entwicklung sind diejenigen Annahmen¹⁾, welche bei der früheren Benutzung der Bedingung $\delta = 0$ noch erforderlich waren, um die allgemeinen Gleichungen auf die speciellen Gesetze der electromagnetischen Einwirkung auf das Licht zu reduciren, überflüssig geworden; jene Gesetze erscheinen als das allgemeinste mit den Voraussetzungen Vereinbare.

Die Gleichungen des Systems (24) lassen sich in zwei verschiedenen Formen schreiben, welche den beiden Theilen (21) und (22) von (20) entsprechen und analog bezeichnet werden mögen. Es ist nämlich einerseits:

$$(25) \quad A_2^{II} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \Lambda^{II}}{\partial z} - \frac{\partial N^{II}}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial M^{II}}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda^{II}}{\partial y} \right), \text{ u. s. f.}$$

wo nun:

$$\Lambda^{II} = b_2 w' - b_3 v', \quad M^{II} = b_3 u' - b_1 w', \quad N^{II} = b_1 v' - b_2 u'$$

ist; andererseits auch:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_2^{II} = \frac{\partial Y^{II}}{\partial z} - \frac{\partial Z^{II}}{\partial y}, \quad B_2^{II} = \frac{\partial Z^{II}}{\partial x} - \frac{\partial X^{II}}{\partial z}, \\ \Gamma_2^{II} = \frac{\partial X^{II}}{\partial y} - \frac{\partial Y^{II}}{\partial x}, \end{array} \right.$$

worin:

$$X^{II} = (b_3 \zeta' - b_3 \eta'), \quad Y^{II} = (b_3 \xi' - b_1 \zeta'), \quad Z^{II} = (b_1 \eta' - b_2 \xi') \text{ ist.}$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 493. 1884.

Dabei ist aber zu bemerken, dass, während die Theile der A'_1 , B'_1 , Γ'_1 wirklich verschiedene Bedeutung hatten, hier nur verschiedene Formen derselben Kräfte vorliegen. Hier wie dort gehen aber die X , Y , Z in die Λ , M , N über, wenn man ξ , η , ζ mit u , v , w vertauscht.

Wendet man endlich auch auf die Kräfte des Systems (15) die Annahme an, dass sie Dilatationen und Compressionen des Aethers nicht verursachen, so gelangt man zu dem Resultat, dass:

$$\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{33} = \delta_1 \quad \text{und} \quad \delta_{23} = \delta_{31} = \delta_{12} = 0$$

sein muss und analoges für die ϵ_{hk} und ϑ_{hk} stattfindet. Demgemäss wird dies System vereinfacht zu:

$$(27) \quad \begin{cases} -A' = \delta_1 \frac{\partial u'}{\partial x} + \delta_2 \frac{\partial u'}{\partial y} + \delta_3 \frac{\partial u'}{\partial z}, \\ -B' = \delta_1 \frac{\partial v'}{\partial x} + \delta_2 \frac{\partial v'}{\partial y} + \delta_3 \frac{\partial v'}{\partial z}, \\ -\Gamma' = \delta_1 \frac{\partial w'}{\partial x} + \delta_2 \frac{\partial w'}{\partial y} + \delta_3 \frac{\partial w'}{\partial z}. \end{cases}$$

Setzt man:

$$\delta_1 = d\alpha_1, \quad \delta_2 = d\beta_1, \quad \delta_3 = d\gamma_1,$$

worin α_1 , β_1 , γ_1 die Richtungscosinus einer Axe a_1 sind, so wird noch einfacher:

$$(27') \quad -A' = d \frac{\partial u'}{\partial a_1}, \quad -B' = d \frac{\partial v'}{\partial a_1}, \quad -\Gamma' = d \frac{\partial w'}{\partial a_1};$$

die gefundenen Ausdrücke sind also rings um die Axe a_1 symmetrisch.

Da diese Kräfte, wie es scheint, die Gesetze des Lichtes in bewegten Medien ergeben, so wird man in unkrystallinischen Körpern die Richtung a_1 ohne Weiteres mit der Translationsrichtung identificiren müssen, in krystallinischen lässt sich die Richtung a_1 nicht allgemein bestimmen; die bezüglichen Erscheinungen werden also in krystallinischen Körpern von drei, in isotropen von einer Constanten abhängen. In jedem Falle bestimmt diese Kräfte nur eine Vectorgrösse und dieser Umstand macht sie anscheinend zu dem erwähnten Zwecke besonders geeignet.

Die absorbirenden Kräfte (16) und (17) haben genau dieselbe Form, wie die nicht absorbirenden (9) und (10), nur

steht u', v', w' an Stelle von u, v, w . Die Einführung der Bedingung $\delta = 0$ ergibt demnach zwischen ihren Constanten dieselbe Reihe von Bedingungen (20), welche oben gefunden ist, und alle an jene geknüpften Folgerungen bleiben für sie in Gültigkeit.

Wir können also z. B. sogleich die beiden Systeme absorbirender Kräfte hinschreiben:

$$(28) \quad A_1^{III} = \gamma u', \quad B_1^{III} = \gamma v', \quad \Gamma_1^{III} = \gamma w',$$

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_2^{III} = \frac{\partial \Psi^{III}}{\partial z} - \frac{\partial X^{III}}{\partial y}, \quad B_2^{III} = \frac{\partial X^{III}}{\partial x} - \frac{\partial \Phi^{III}}{\partial z}, \\ \Gamma_2^{III} = \frac{\partial \Phi^{III}}{\partial y} - \frac{\partial \Psi^{III}}{\partial x}, \end{array} \right.$$

wo wiederum:

$$(29') \quad \begin{aligned} \Phi^{III} &= X^{III} + \frac{\partial N^{III}}{\partial y} - \frac{\partial M^{III}}{\partial z}, \dots & \text{und:} \\ X^{III} &= \frac{\partial R}{\partial \xi'}, \dots, & \Lambda^{III} = \frac{\partial P}{\partial u'}, \dots \end{aligned}$$

ist; dabei bedeutet:

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2R = c_1 \xi'^2 + c_2 \eta'^2 + c_3 \zeta'^2 + 2(c_4 \eta' \zeta' + c_5 \zeta' \xi' + c_6 \xi' \eta'), \\ 2P = c_1' u'^2 + c_2' v'^2 + c_3' w'^2 + 2(c_4' v' w' + c_5' w' u' + c_6' u' v'). \end{array} \right.$$

Demgemäss gilt auch sogleich der Satz:

Die allgemeinsten jederzeit absorbirenden Kräfte, welche mit der Bedingung $\delta = 0$ vereinbar sind, stellen sich dar als die Superposition von zwei Kraftsystemen, die in Bezug auf zwei im allgemeinen verschiedene Axenkreuze symmetrisch liegen, und von denen das eine die Ausdehnung der Neumann'schen, das andere die der Fresnel'schen Gesetze des Lichtes von durchsichtigen auf absorbirende Krystalle liefert.

Nimmt man als Resultat der Beobachtung an, dass die absorbirenden Kräfte eine Symmetrie in Bezug auf ein rechtwinkliches Axensystem zeigen, so hat man das eine der beiden Systeme Constanten gleich Null zu setzen und entweder nur die der Neumann'schen oder die der Fresnel'schen Auffassung entsprechenden Kräfte beizubehalten.

Bei periodischen, also Lichtbewegungen kann man für nicht active Krystalle die Energie erhaltenden und verzehrenden Kräfte in das einzige System (20) zusammenfassen, indem man nur den Constanten complexe Werthe beilegt.

III. Benutzen wir das Resultat der oben angestellten Schlussreihe, nach welchen Kräfte A_h, B_h, Γ_h für $h \geq 3$ nicht vorzukommen scheinen, so bleiben also für die Aufstellung der Grenzbedingungen nur zwei Gattungen $A_1, A_2 \dots$ zu berücksichtigen. Das Oberflächenintegral J_0 in Formel (2) enthält deren sogar nur die zweite Art, und lautet:

$$(31) \left\{ \begin{aligned} J_0 = \int d\sigma & [(\bar{A}_x \cos(n, x) + \bar{A}_y \cos(n, y) + \bar{A}_z \cos(n, z)) \bar{u}' \\ & + (\bar{B}_x \cos(n, x) + \bar{B}_y \cos(n, y) + \bar{B}_z \cos(n, z)) \bar{v}' \\ & + (\bar{\Gamma}_x \cos(n, x) + \bar{\Gamma}_y \cos(n, y) + \bar{\Gamma}_z \cos(n, z)) \bar{w}'], \end{aligned} \right.$$

das Integral genommen über alle Oberflächen, welche heterogene Theile des Systems trennen.

Nach dem p. 413 Gesagten muss J_0 jedenfalls an der Grenze zweier durchsichtiger Medien ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit sein; gleiches gilt aber auch an der Grenze absorbirender Medien, da eine in der Grenzschicht in endlicher Zeit absorbirte endliche Energie in einer unendlich kleinen Masse enthalten sein müsste und diese bei einer Umsetzung in Wärme also auf eine unendliche Temperatur bringen würde.

Betrachten wir die einzelnen Theile der Grenzfläche als unabhängig von einander, was durch die Beobachtung gerechtfertigt wird, so ist die gestellte Forderung, wie bezüglich des ganzen Integralwerthes, so auch bezüglich der zu integrierenden Function zu erheben. Da jedes Element $d\sigma$ als Grenze zweier Medien zweimal mit entgegengesetzter Richtung der Normalen in dem auf alle Oberflächenelemente bezogenen Integral J_0 auftritt, so ist die fragliche Function, falls wir der Bequemlichkeit halber die Z -Axe in die eine Normale legen:

$$[\bar{A}_x \bar{u}' + \bar{B}_x \bar{v}' + \bar{\Gamma}_x \bar{w}']_1 - [\bar{A}_x \bar{u}' + \bar{B}_x \bar{v}' + \bar{\Gamma}_x \bar{w}']_2.$$

Nun sind die A_s, B_s, Γ_s , wie oben in (10) und (12) gefunden, ersten Differentialquotienten nach den Coordinaten proportional, es ist also im allgemeinen, d. h. für beliebige Gesetze der Verrückungen, unmöglich, dass dieser Ausdruck ein Differentialquotient nach der Zeit ist; er muss also um dem Princip zu genügen *einen verschwindenden Werth haben*, d. h. es muss gelten:

$$(32) \quad [\bar{A}_z \bar{u}' + \bar{B}_z \bar{v}' + \bar{C}_z \bar{w}']_1 = [\bar{A}_z \bar{u}' + \bar{B}_z \bar{v}' + \bar{C}_z \bar{w}']_2.$$

In Bezug auf die Gleichung (32) ist zu bemerken, dass sie durch die bisherige Ableitung nicht ganz eindeutig bestimmt ist; denn es ist im allgemeinen noch auf eine zweite Weise möglich, die Arbeit S in ein Raum- und ein Oberflächenintegral $J_k + J_0$ derartig zu zerlegen, dass ersteres bei durchsichtigen Medien ein Differentialquotient nach der Zeit, bei absorbirenden eine Summe von Quadraten ist.

Da nämlich die $A_z \dots$ nach (10) und (12) ersten Differentialquotienten nach den Coordinaten proportional sind, so kann man die Gesamtcomponenten $A_z \dots$, statt wie in (1):

$$(33) \quad -A_z = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \text{ u. s. f.}$$

zu setzen, auch nach den in $A_z \dots$ vorkommenden Differentialquotienten ordnen und schreiben:

$$(33') \quad -A_z = \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z} \text{ u. s. f.,}$$

wo nunmehr z. B.:

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\mathfrak{A}_x^I = a_{11} \frac{\partial u}{\partial x} + a_{21} \frac{\partial u}{\partial y} + a_{31} \frac{\partial u}{\partial z} + a_{14} \frac{\partial v}{\partial x} + a_{24} \frac{\partial v}{\partial y} \\ \quad \quad \quad + a_{34} \frac{\partial v}{\partial z} + a_{17} \frac{\partial w}{\partial x} + a_{27} \frac{\partial w}{\partial y} + a_{37} \frac{\partial w}{\partial z} \\ \dots \dots \quad a_{hk} = +a_{kh}, \\ -\mathfrak{A}_x^{II} = \quad b_{21} \frac{\partial u'}{\partial y} + b_{31} \frac{\partial u'}{\partial z} + b_{14} \frac{\partial v'}{\partial x} + b_{24} \frac{\partial v'}{\partial y} \\ \quad \quad \quad + b_{34} \frac{\partial v'}{\partial z} + b_{17} \frac{\partial w'}{\partial x} + b_{27} \frac{\partial w'}{\partial y} + b_{37} \frac{\partial w'}{\partial z} \\ \dots \dots \quad b_{hk} = -b_{kh} \end{array} \right.$$

ist, und jetzt die theilweise Integration wie früher ausführen.

In der That ist dann die im Raumintegral J_k auftretende Function:

$$(35) \quad \mathfrak{A}_x \frac{\partial u'}{\partial x} + \mathfrak{A}_y \frac{\partial u'}{\partial y} + \mathfrak{A}_z \frac{\partial u'}{\partial z} + \mathfrak{B}_x \frac{\partial v'}{\partial x} + \mathfrak{B}_y \frac{\partial v'}{\partial y} + \dots,$$

wie leicht zu sehen, wiederum ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit (resp. eine Summe von Quadraten), und der Gleichung (32) ordnet sich als gleichberechtigt zu:

$$(36) \quad [\bar{\mathfrak{A}}_z \bar{u}' + \bar{\mathfrak{B}}_z \bar{v}' + \bar{\mathfrak{C}}_z \bar{w}']_1 = [\bar{\mathfrak{A}}_z \bar{u}' + \bar{\mathfrak{B}}_z \bar{v}' + \bar{\mathfrak{C}}_z \bar{w}']_2.$$

Andere Zerlegungen von A, B, Γ als die in (33) und (33') kommen als unsymmetrisch von vorn herein nicht in Betracht.

Die beiden Formeln (32) und (36) sind im allgemeinen keineswegs identisch und es ist daher eine Entscheidung zwischen ihnen nöthig. Eine solche wäre sofort zu geben, wenn man den bisher innegehaltenen rein mathematischen Standpunkt verlassen und den $A_x \dots$, resp. $\mathfrak{A}_x \dots$ eine physikalische Bedeutung beilegen wollte, wie sie der Parallelismus der Formeln mit denjenigen der Elasticitätstheorie nahe legt. Indessen wollen wir der grössern Allgemeinheit halber den oben eingenommenen Standpunkt auch fernerhin beibehalten.

Unter dessen Wahrung trifft sich aber die Entscheidung, wenn wir die Annahme, welche in der Optik zumeist stillschweigend gemacht wird, ausdrücklich einführen, *dass wie für die Fortpflanzung innerhalb eines Mediums, so auch für den Uebergang aus einem ins andere mehrere selbstständige Wellen sich einfach superponiren*. Dies verlangt, dass, wie die Hauptgleichungen, so auch die Grenzbedingungen in den Verückungen u, v, w linear sind.

Wir wenden uns zunächst zu den Formeln, die dem Neumann'schen System entsprechen. Hier lauten die Bedingungen der Continuität:

$$(37) \quad \overline{u_1} = \overline{u_2}, \quad \overline{v_1} = \overline{v_2}, \quad \overline{w_1} = \overline{w_2}$$

und die Gleichungen (32) und (36) nehmen die Gestalt an:

$$(38) \quad [(\overline{A}_z)_1 - (\overline{A}_z)_2] \overline{u'} + [(\overline{B}_z)_1 - (\overline{B}_z)_2] \overline{v'} + [(\overline{\Gamma}_z)_1 - (\overline{\Gamma}_z)_2] \overline{w'} = 0,$$

$$(38') \quad [(\overline{\mathfrak{A}}_z)_1 - (\overline{\mathfrak{A}}_z)_2] \overline{u'} + [(\overline{\mathfrak{B}}_z)_1 - (\overline{\mathfrak{B}}_z)_2] \overline{v'} + [(\overline{\mathfrak{C}}_z)_1 - (\overline{\mathfrak{C}}_z)_2] \overline{w'} = 0.$$

Wegen der bekannten Form der $A_x \dots$ und $\mathfrak{A}_x \dots$ können diese Gleichungen eine lineäre Form nur dadurch gewinnen, dass mit den Bedingungen der Continuität das Verschwinden aller drei Klammern vereinbar ist.

Dass dies in der ersten Form nicht angeht, ist bekannt; denn, wenn man sich auch nur auf den einfachsten Fall isotroper, durchsichtiger Medien beschränkt, wo die Hauptgleichungen mit den elastischen Grundformeln identisch sind, kommt man auf jenen gewissermaassen berühmten Widerspruch, welcher die Basirung der Reflexionstheorie auf die Elasticitätslehre einfacher Körper unmöglich macht.

Die zweite Form hingegen gestattet dies. Wie nämlich die Vergleichung mit den dem Neumann'schen System entsprechenden Formeln (21), (26), (30) für beliebige krystallinische, active, absorbirende Medien ergibt, ist bei allen diesen:

(39) $\mathfrak{A}_x = \mathfrak{B}_y = \mathfrak{C}_z = 0$ und $-\mathfrak{B}_x = \mathfrak{C}_y$, $-\mathfrak{C}_x = \mathfrak{A}_z$, $-\mathfrak{A}_y = \mathfrak{B}_z$, es reducirt sich also Formel (38') auf:

$$\begin{aligned} & [(\overline{\mathfrak{A}}_x)_1 - (\overline{\mathfrak{A}}_x)_2] \overline{u}' + [(\overline{\mathfrak{B}}_x)_1 - (\overline{\mathfrak{B}}_x)_2] \overline{v}' = 0, \quad \text{oder:} \\ (39') & [(\overline{\mathfrak{C}}_x)_1 - (\overline{\mathfrak{C}}_x)_2] \overline{u}' + [(\overline{\mathfrak{C}}_y)_1 - (\overline{\mathfrak{C}}_y)_2] \overline{v}' = 0. \end{aligned}$$

Zugleich lautet die letzte Hauptgleichung bei alleiniger Rücksicht auf die Kräfte A_2, B_2, Γ_2 :

$$(40) \quad \varepsilon w'' = \frac{\partial \mathfrak{C}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{C}_y}{\partial y},$$

und aus ihr folgt, da in der Grenze $\overline{w}_1 = \overline{w}_2$ ist:

$$(40') \quad \frac{\partial [(\overline{\mathfrak{C}}_x)_1 - (\overline{\mathfrak{C}}_x)_2]}{\partial x} + \frac{\partial [(\overline{\mathfrak{C}}_y)_1 - (\overline{\mathfrak{C}}_y)_2]}{\partial y} = 0.$$

Dies beweist, dass das Nullsetzen beider Klammerausdrücke mit den Continuitätsbedingungen vereinbar ist, und dass die Forderung linearer Grenzbedingungen, verbunden mit dem Princip der Erhaltung der Energie nothwendig auf das System der Grenzbedingungen führt, welches symmetrisch geschrieben lautet:

$$(41) \quad \overline{u}_1 = \overline{u}_2, \quad \overline{v}_1 = \overline{v}_2, \quad (\overline{\mathfrak{C}}_x)_1 = (\overline{\mathfrak{C}}_x)_2, \quad (\overline{\mathfrak{C}}_y)_1 = (\overline{\mathfrak{C}}_y)_2.$$

Dasselbe gilt, wie wiederholt werden mag, für beliebige krystallinische, absorbirende und active Körper.

Die Werthe, welche für \mathfrak{C}_x und \mathfrak{C}_y in den einzelnen Fällen zu setzen sind, ergeben sich aus den Systemen (21), (26) und (30). In der daselbst angewandten Bezeichnung ist

$$Y = -\mathfrak{C}_x, \quad X = +\mathfrak{C}_y.$$

Die so sehr einfach gewonnenen Grenzbedingungen stimmen für durchsichtige Krystalle mit den Kirchhoff'schen¹⁾, für absorbirende mit den Drude'schen, resp. meinen eigenen, überein und ihre Resultate sind durch die Beobachtung bestätigt; für active Medien sind sie hier zum ersten Mal aufgestellt.

1) Bei durchsichtigen Krystallen sind übrigens die Gleichungen (38) und (38') gleichwerthig, falls man annimmt, dass u, v, w Functionen einer einzigen Function von x, y, z und t sind.

Bei der Aufstellung der Bewegungsgleichung (40) ist von den Kräften erster Art A_1, B_1, Γ_1 ausdrücklich abgesehen; man erkennt leicht, dass bei ihrer Einführung die Gewinnung einer lineären Form für die Grenzbedingung (36) überhaupt unmöglich geworden wäre. Daher kann man umgekehrt sagen: wie die Kräfte erster Art schon mit der Bedingung $\delta = 0$ kaum vereinbar waren, so treten sie in directen Widerspruch mit der Annahme, dass verschiedene Wellen sich in demselben Medium und beim Durchgang durch die Grenze zwischen zweien einfach superponiren. Demgemäss sind sie bei verschiedenen Anwendungen, die Hr. Drude und ich von den vorstehenden allgemeinen Formeln gemacht haben, meist von vorn herein gleich Null gesetzt worden.

Wir schliessen hieran noch eine allgemeine Bemerkung:

Geht man von der Annahme aus, dass die Kräfte, welche der Aether bei den Lichtschwingungen erleidet, nur von den Drehungen ξ, η, ζ der Volumenelemente gegen den ponderablen Körper abhängen und entweder die Energie unter allen Umständen erhalten oder verzehren, so gelangt man zu einem System Formeln, das formell mit den elastischen Gleichungen für einen einfachen Körper sowohl hinsichtlich der Hauptgleichungen als der Grenzbedingungen identisch ist; aber die Druckcomponenten \mathfrak{A}_x, \dots haben die von den elastischen abweichende Eigenschaft, dass:

$$\mathfrak{A}_x = \mathfrak{B}_y = \mathfrak{C}_z = 0, \quad -\mathfrak{B}_x = \mathfrak{C}_y, \quad -\mathfrak{C}_x = \mathfrak{A}_y, \quad -\mathfrak{A}_y = \mathfrak{B}_z$$

ist. Die für sie geltenden Grenzbedingungen reduciren sich also von selbst von drei auf zwei, welche nur die tangentialen Componenten betreffen.

Es ist von Interesse, hier daran zu erinnern, dass Hr. F. Neumann¹⁾ die erste mechanische Ableitung der Gesetze der totalen Reflexion an der Grenze isotroper Medien gewonnen hat, indem er von den drei durch die Elasticitätstheorie gelieferten Grenzbedingungen für die Drucke diejenige für die tangentialen Componenten allein beibehielt.

Der im Vorstehenden eingeschlagene Weg zur Gewinnung linearer Grenzbedingungen ist nicht anwendbar, wenn man das der Fresnel'schen Anschauung entsprechende

1) F. Neumann, Pogg. Ann. 40. p. 509. 1837.

System benutzt. Zwar ist es, wie oben in (20), (25) und (30) gezeigt, möglich, den Kräften A, B, Γ eine Form zu geben, welche (33') und zugleich (39) entspricht, aber sie hat nicht die nöthige Eigenschaft, den Ausdruck (35) zu einem Differentialquotienten nach der Zeit zu machen. Dies übersieht man ohne alle Rechnung, da der Ausdruck (35) sich hier auf:

$$\mathfrak{B}_x \xi' + \mathfrak{C}_x \eta' + \mathfrak{A}_x \zeta'$$

reducirt, und dies ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit nur dann sein kann, wenn $\mathfrak{B}_x, \mathfrak{C}_x$ und \mathfrak{A}_x allein von ξ, η, ζ abhängen; dies findet aber bei den obigen Werthen nicht statt.

IV. Die allgemeinsten mit dem Princip der Energie und der Bedingung $\delta = 0$ vereinbaren Werthe der Kräfte A, B, Γ nehmen nach den Entwicklungen des zweiten Abschnittes, falls man sich auf den Fresnel'schen Standpunkt stellt, die Form an:

$$(42) \quad \begin{cases} A_F = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda}{\partial y} \right), \\ B_F = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \right), \\ \Gamma_F = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x} \right), \end{cases}$$

hingegen bei Einnahme des Neumann'schen Standpunktes die Form:

$$(43) \quad A_N = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad B_N = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}, \quad \Gamma_N = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x};$$

hierin sind X, Y, Z dieselben lineären Functionen von ξ, η, ζ wie Λ, M, N von u, v, w . Diese Werthe sind in die Hauptgleichungen:

$$(44) \quad \varepsilon u'' = A, \quad \varepsilon v'' = B, \quad \varepsilon w'' = \Gamma$$

eingesetzt zu denken.

Man erkennt nun leicht, dass, wenn man mit dem System (42) die Beschleunigungen der Rotationscomponenten bildet, man gelangt zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon \xi_F'' &= \Delta \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \right), & \varepsilon \eta_F'' &= \Delta \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x} \right), \\ \varepsilon \zeta_F'' &= \Delta \left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial \Lambda}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

Es ist aber:

$$\Delta u = -\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x}\right), \quad \Delta v = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial x}\right), \quad \Delta w = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial y}\right);$$

die erhaltenen Formeln sind also der Gestalt nach übereinstimmend mit dem System (43), nur steht $-\xi$, $-\eta$, $-\zeta$ an Stelle von u , v , w . Verfährt man ebenso mit dem System (43), so erhält man:

$$\epsilon \xi'' = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \right);$$

diese Gleichungen stimmen genau mit dem System (42) überein, nur steht daselbst u , v , w an Stelle von ξ , η , ζ hier.

Es gilt somit der Satz:

Für die Fortpflanzung irgend welcher Bewegungen innerhalb eines homogenen, übrigens aber beliebig krystallinischen, absorbirenden oder activen Mediums spielen in dem Neumann'schen System die Verrückungen genau dieselbe Rolle, wie die Rotationen in dem Fresnel'schen und umgekehrt.

Dass zwischen den bezüglichen Grenzbedingungen ein ähnliches Verhältniss nicht stattfinden kann, ist nach dem oben entwickelten selbstverständlich; in der That ist kaum zu sagen, welche Gleichungen als ein consequent entwickeltes System Fresnel'scher Grenzbedingungen anzusehen wären. —

Geht man von dem der Neumann'schen Anschauung entsprechenden System (43) aus und bildet mit Hülfe von (44):

$$(45) \quad \epsilon u'' = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \epsilon v'' = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}, \quad \epsilon w'' = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x},$$

so wird, falls die betrachteten Substanzen beliebige, aber nicht active Krystalle sind, nach (21) gelten:

$$(46) \quad X = \frac{\partial P}{\partial \xi}, \quad Y = \frac{\partial P}{\partial \eta}, \quad Z = \frac{\partial P}{\partial \zeta},$$

$$\text{wo: } 2P = a_1 \xi^2 + a_2 \eta^2 + a_3 \zeta^2 + 2(a_4 \eta \zeta + a_5 \zeta \xi + a_6 \xi \eta).$$

Sind die Medien absorbirend, so bleiben die Formeln die gleichen, nur sind die a_k dann complexe Grössen.

Die Grenzbedingungen lauten in jedem Falle:

$$(47) \quad \bar{u}_1 = \bar{u}_2, \quad \bar{v}_1 = \bar{v}_2, \quad \bar{X}_1 = \bar{X}_2, \quad \bar{Y}_1 = \bar{Y}_2.$$

Vertauscht man nun in diesen Gleichungen die Bezeichnungen u' , v' , w' resp. mit L , M , N und bedenkt, dass nach der Definition der Drehungscomponenten:

$$(48) \quad \xi' = \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}, \quad \eta' = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}, \quad \zeta' = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}$$

ist, und dass, wenn man die drei Gleichungen (46) nach ξ , η , ζ auflöst, für diese Werthe resultiren:

$$\xi = \frac{\partial Q}{\partial X}, \quad \eta = \frac{\partial Q}{\partial Y}, \quad \zeta = \frac{\partial Q}{\partial Z},$$

wo $2Q = \alpha_1 X^2 + \alpha_2 Y^2 + \alpha_3 Z^2 + 2(\alpha_4 YZ + \alpha_5 ZX + \alpha_6 XY)$ ist, so kann man (45), (47) und (48) auch schreiben:

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \varepsilon \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}, \quad \varepsilon \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}, \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_1 X + \alpha_6 Y + \alpha_5 Z) = \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_6 X + \alpha_2 Y + \alpha_4 Z) = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}, \\ \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_5 X + \alpha_4 Y + \alpha_3 Z) = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}, \\ \bar{L}_1 = \bar{L}_2, \quad \bar{M}_1 = \bar{M}_2, \quad \bar{X}_1 = \bar{X}_2, \quad \bar{Y}_1 = \bar{Y}_2. \end{array} \right.$$

Diese Formeln sind identisch mit den von der electrischen Lichttheorie für durchsichtige nicht active Medien gelieferten, und zwar stehen die X , Y , Z , welche den Charakter elastischer Drucke haben, an Stelle der electrischen Kräfte, die Rotationscomponenten ξ , η , ζ an Stelle der electrischen Polarisationen, die Geschwindigkeiten L , M , N an Stelle der magnetischen Kräfte.

Wendet man die Gleichungen auf absorbirende Medien an, so bleibt die Uebereinstimmung nicht mehr bestehen; indessen ist zu bedenken, dass gerade in diesem Gebiete die Formeln der electrischen Theorie sich durchaus noch nicht bewährt haben, vielmehr die beobachteten Absorptionscoëfficienten von so ganz anderer Grössenordnung als die aus den electrischen Widerständen berechneten Werthe sind, dass zunächst kein Grund ist, von unsern Formeln abzugehen, die sich bisher bei allen Anwendungen bewährt haben und nebenbei eine ganz besondere Eleganz besitzen.

Für active Medien sind aus der electrischen Theorie mit Hülfe gewisser Hilfsannahmen Formeln entwickelt, die gleichfalls noch nicht besonders durch die Beobachtung bestätigt sind. Die im Vorstehenden abgeleiteten lassen sich,

falls man unter X, Y, Z dieselben Glieder wie soeben versteht, folgendermaassen schreiben:

$$(50) \left\{ \begin{aligned} \epsilon \frac{\partial L}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} (Y + b_3 \xi' - b_1 \zeta') - \frac{\partial}{\partial y} (Z + b_1 \eta' - b_2 \xi'), \\ \epsilon \frac{\partial M}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} (Z + b_1 \eta' - b_2 \xi') - \frac{\partial}{\partial z} (X + b_2 \zeta' - b_3 \eta'), \\ \epsilon \frac{\partial N}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial y} (X + b_2 \zeta' - b_3 \eta') - \frac{\partial}{\partial x} (Y + b_3 \xi' - b_1 \eta'), \\ \frac{\partial \xi}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}, \\ \bar{L}_1 &= \bar{L}_2, \quad \bar{M}_1 = \bar{M}_2, \quad (\bar{X} + b_2 \bar{\zeta}' - b_3 \bar{\eta}')_1 = (\bar{X} + b_2 \bar{\zeta}' - b_3 \bar{\eta}')_2, \\ &(\bar{Y} + b_3 \bar{\xi}' - b_1 \bar{\zeta}')_1 = (\bar{Y} + b_3 \bar{\xi}' - b_1 \bar{\zeta}')_2. \end{aligned} \right.$$

Es treten hier also neben den electricischen Kräften X, Y, Z Glieder auf, die als Kraftcomponenten aufgefasst, eine Resultirende geben würden, welche normal zu der Axe a (s. p. 426) und zur Richtung der electricischen Polarisationsgeschwindigkeit τ' steht und mit τ' , mit der Resultanten aus b_1, b_2, b_3 , d. h. mit der Stärke des electromagnetischen Feldes, und mit dem Sinus des Winkels zwischen a und τ' proportional ist.

Göttingen, im März 1891.

XI. Vorlesungsversuch zur Demonstration der Wirkung von Complementärfarben und Farbgemischen beim Zusammenbringen von gelösten Farbstoffen; von Nik. von Klobukow.

Im Nachstehenden möchte ich mir erlauben, auf ein einfaches, meines Wissens bislang noch nicht in Vorschlag gebrachtes Verfahren zur Demonstration der Wirkung von Complementärfarben und Farbgemischen beim Zusammenbringen von gelösten Farbstoffen vor einem grösseren Auditorium aufmerksam zu machen, bei welchem gleichzeitig auch die allmähliche Entmischung der vermengten Farbstoffe gezeigt werden kann.

Das Verfahren besteht darin, dass man die zu mischenden Pigmentfarben in passenden Mengenverhältnissen solchen Lösungsmitteln einverleibt, welche, bei erheblichen Unterschieden im specifischen Gewichte, weder ineinander löslich, noch zur gegenseitigen Aufnahme der gelösten Farbstoffe befähigt sind und durch kräftiges Durcheinanderschütteln solcher Lösungen — also gleichsam durch innigste Mischung ihrer physikalischen Moleküle — die Farbenmischung zu Stande kommen lässt. Wie beim Versuch der Farbenmischung durch Spiegelung, wird auch hier die Farbenwahrnehmung durch directe Einwirkung — also nicht, wie beim Farbkreis, durch Nachwirkung — des Lichteindrucks hervorgebracht.

Vermöge der angeführten Eigenschaften der durcheinander geschüttelten Lösungen entmischen sich dieselben beim Stehen nach kürzerer oder längerer Zeit, und man erblickt die beiden übereinander geschichteten Lösungen der gemischten Farbstoffe unverändert wieder. Durch passende Aenderung der Verdünnung der Lösungen, bezw. durch Veränderung ihrer gegenseitigen Mengenverhältnisse gelingt es ohne Mühe, jeden gewünschten Farbeffect hervorzubringen; andererseits kann durch Zusatz geeigneter Stoffe zu der

einen oder anderen Lösung die Dauer der Entmischung der Lösungen nach Belieben verändert werden.

Was nun die praktische Ausführung der Versuche der Farbenmischung nach dieser Methode anlangt, so mag die nicht immer leicht zu treffende Wahl der Pigmentlösungen durch Angabe nachstehender Recepte erleichtert werden.

Zur Demonstration der Wirkung der Mischung rother und grüner Farbstoffe verwendet man am besten einerseits eine Lösung von Aldehydgrün in Amylalkohol und andererseits eine solche von Cobaltsalzen in Wasser. Unter den verschiedenen Präparaten des Aldehydgrüns wähle man die reinsten, in Amylalkohol mit einer sattgrünen (der Farbe von Nickelsalzlösungen ähnlichen) Farbe leicht löslichen. Es ist nicht schwer, die Mengenverhältnisse zu treffen, bei welchen die Mischung solcher Lösungen als Mischfarbe ein schmutziges Weiss ergibt. Der Versuch zeigt, dass Gemische von Pigmentfarben sich unter Umständen gerade so verhalten wie Gemische reiner Spectralfarben; ähnlich verhalten sich bekanntlich auch die Mischungen von Cobalt- und Nickelsalzlösungen, welche gleichfalls zur Demonstration der Wirkung von Complementärfarben benutzt werden können. Durch Zusatz von Chlorammonium, Chlornatrium oder sonstigen Alkalisalzen zu der Cobaltlösung kann die sonst nur sehr langsam vor sich gehende Entmischung der durcheinander geschüttelten Lösungen nach Belieben beschleunigt werden, welcher Kunstgriff auch für sonstige derartige Versuche in Anwendung zu kommen hat. Um die Mischfarbe möglichst rein weiss erscheinen zu lassen, sorgt man für eine möglichst intensive Beleuchtung und zeigt den Versuch vor einem dunklen Hintergrunde unter Beseitigung aller weissen Vergleichsobjecte.

Zur Demonstration der Wirkung der Gemische blauer und gelber Farbstoffe kann einerseits eine Lösung von Phenanthrenchinon oder eines anderen (in Wasser unlöslichen, in Amylalkohol mit rein gelber Farbe löslichen) Chinonderivates in Amylalkohol, andererseits eine ammoniakalische Kupferlösung in Wasser verwendet werden. Als Mischfarbe erhält man hier ein helleres, gebrochenes Grün und es zeigt

der Versuch, dass die Mischung der angewandten Pigmentfarben sich wesentlich anders verhält als die Mischung der gleichnamigen Spectralfarben, welche bekanntlich Ergänzungsfarben sind.

Zur Demonstration der Wirkung der Gemische gelber und violetter Farbstoffe kann einerseits wiederum eine Chinonlösung in Amylalkohol, andererseits ein Gemisch der Lösungen von Cobalt und Kupfersalzen in Wasser — dessen Nuance dem Spectralviolett möglichst anzupassen ist — verwendet werden. Bei Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse erhält man beim Durcheinanderschütteln solcher Lösungen als Mischfarbe ein schmutziges Weiss. Hier wirken also die angewandten Pigmentfarben Gelb und Violett complementär, während die gleichnamigen Spectralfarben dies bekanntlich nicht thun würden etc.

Die Anwendung der beiden genannten Lösungsmittel dürfte sich auch für die Anstellung anderweitiger Versuche der Mischung von Farbstofflösungen nach der in Vorschlag gebrachten Methode eignen.

Die Anstellung der Versuche geschieht am besten in hohen, engeren Mischcylindern.

München, Chem. Lab. der k. technischen Hochschule, im Februar 1891.

XII. *Ein Spectrosaccharimeter;* von *Paul Glan.*

(Aus den Sitzungsber. d. math.-phys. Cl. d. k. bayer. Acad. d. Wiss.
1890. Bd. 20. Heft IV; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Apparat dient dazu, das Drehungsvermögen des Zuckers, oder anderer die Polarisationssebene des Lichts drehender Stoffe, für jede beliebige Farbe des Spectrums zu untersuchen, mit Benützung einer weissen Lichtquelle, der Flamme einer Petroleum- oder Gaslampe, oder von electrischem Licht. Er hat den doppelten Vorzug, von der Farbe des zu untersuchenden Körpers unabhängig zu sein, sodass bei ihm das Entfärben von Zuckerlösungen nicht nöthig ist, und eine grössere Genauigkeit der Messung zu gewähren, als die Apparate, welche Natronlicht oder das nichthomogene Licht einer weissen Flamme, welches durch eine Lösung des chromsauren Kalis gegangen ist, oder weisses Licht benutzen, weil er die Messung der Drehung im Grün oder Blau gestattet, und Zucker, wie andere Stoffe, die Polarisationssebene dieser Lichtarten erheblich stärker drehen, als die von gelbem Licht. Seine Einrichtung ist die folgende. Der Spalt s_1 befindet sich im

Brennpunkt der achromatischen Linse l_1 , und das Licht der Flamme, welches eine Linse von kurzer Brennweite auf den Spalt s_1 concentrirt, tritt parallel aus ihr; es geht dann durch ein Glan's-

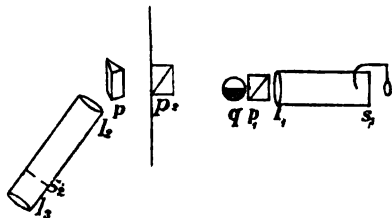


Fig. 1. $\frac{1}{4}$ der natürl. Grösse.

ches Polarisationsprisma p_1 , welches es geradlinig polarisirt, und dann durch ein Diaphragma, das zur Hälfte mit einer dünnen Quarzplatte q , senkrecht zur Axe geschliffen, bedeckt ist. Diese dreht die Polarisationssebene des durch sie gehenden Lichtes um wenige Grade, und zwar für die verschiedenen Farben des weissen Lichtes verschieden viel. Nachdem es durch dies

Diaphragma gegangen ist, geht es entweder ungeändert, oder wenn eine Röhre mit Zuckerlösung im Spectrosaccharimeter liegt, durch diese, welche die Polarisations Ebenen der einzelnen Farben des durch sie gehenden Lichtes dreht, und durchläuft nun das drehbare Polarisationsprisma p_2 , dessen Drehung an einem getheilten Kreise mit Hülfe eines Nonius bis auf Hundertstel eines Grades abgelesen werden kann. Es geht dann durch das Flintglasprisma p , welches das vom Spalt s_1 herrührende und von der Linse l_1 entworfene Bild zum Spectrum entfaltet, von welchem die achromatische Linse l_2 ein verkleinertes Bild auf dem in ihrem Focus befindlichen Spalt s_2 entwirft, durch den nur eine Farbe desselben hindurchgeht. Er wird darauf durch die achromatische Linse l_3 von kurzer Brennweite in dieser Farbe vergrössert gesehen, wenn sie um ihre Brennweite von ihm absteht. Die Linse l_2 entwirft nun auch von dem Diaphragma mit der Platte q ein Bild hinter der Ebene des Spaltes s_2 , zwischen ihm und der Linse l_3 , das man mit dieser sehen kann, wenn man sie soweit herauszieht, dass sie um ihre Brennweite von diesem Bilde entfernt ist, und das in der Farbe erscheint, welche vom Spectrum durch den Spalt s_2 getreten ist. Da für jede Farbe die Polarisations Ebenen des Lichtes, welches durch die unbedeckte und die mit der Platte q bedeckte Hälfte des Diaphragmas gegangen ist, einen Winkel miteinander bilden, so erscheinen diese beiden Hälften nur dann gleich hell, nachdem das von ihnen ausgehende Licht durch das Polarisationsprisma p_2 gegangen ist, wenn dessen Polarisations Ebene diesen Winkel halbirt, oder zu der Halbirlungslinie desselben senkrecht ist. Die letztere Stellung desselben ist diejenige, bei welcher die kleinste Drehung von dieser Stellung aus den grössten Helligkeitsunterschied des Bildes der beiden Hälften bewirkt; sie ist deshalb diejenige, in die man das Polarisationsprisma p_2 bei der Messung bringt. Dreht man nämlich das letztere von der Stellung, bei der seine Polarisations Ebene den Winkel α derjenigen der Hälften des Lichtbündels, welche durch den freien und bedeckten Theil des Diaphragmas gegangen sind, halbirt, um den sehr kleinen Winkel γ , so wird das Helligkeitsverhältniss dieser beiden Hälften $1 + 4 \operatorname{tg}(\alpha/2) \sin \gamma$; dreht man es dagegen von der Stellung,

bei der seine Polarisationssebene senkrecht zur Halbirungslinie des Winkels α ist, um denselben kleinen Winkel γ , so wird dies Helligkeitsverhältniss $1 - 4 \operatorname{ctg}(\alpha/2) \sin \gamma$. Es ist also seine Aenderung durch die Drehung um den Winkel γ im letzteren Fall grösser, weil der Winkel α nur wenige Grade beträgt. Man stellt den Apparat zuerst wie einen Spectralapparat ein, indem man den Spalt s_1 mit Natronlicht beleuchtet, bringt den Spalt s_2 6 cm von der Linse l_2 , — er steht dann in ihrem Focus — und zieht nun die Linse l_3 so weit heraus, dass der Spalt s_2 deutlich sichtbar ist. Jetzt bringt man s_1 in eine solche Entfernung von der Linse l_2 , dass man das Bild des Spaltes s_1 mit dem Spalt s_2 zugleich deutlich sieht. Dem Spalt s_1 gibt man, im allgemeinen, eine Breite von etwa $\frac{1}{3}$ mm, und gibt dem Spalt s_2 eine solche Breite, dass er ebenso breit erscheint, wie das in seiner Ebene entworfene Bild des Spaltes s_1 . Dieses füllt dann den Spalt s_2 vollständig aus, wenn das kleine Keppler'sche Fernrohr mit den Linsen l_2 und l_3 , welches um die Axe des Tischchens mit dem Flintglasprisma p drehbar ist, durch Drehung passend gestellt ist. Sowohl das Spaltrohr als das Fernrohr können durch je drei Stellschrauben in ihren Lagern gedreht werden, dass das Bild des Spaltes s_1 von der Mitte des Gesichtsfeldes des Keppler'schen Fernrohrs weder nach oben, noch nach unten abweicht, und das vom Spaltrohr ausgehende Licht durch das von mir angegebene Polarisationsprisma p_2 axial, oder nahezu axial, geht. Das Bild des Spaltes s_1 kann dann durch Drehung des Polarisators p_2 völlig verlöscht werden. Man kann nun diese Linse l_3 weiter herausziehen, während der Spalt s_2 seine Stellung unverändert behält, bis das Bild des Diaphragmas mit der Platte q deutlich erscheint. Seine beiden Hälften werden im allgemeinen verschieden hell erscheinen; dreht man indes das Polarisationsprisma p_2 , bis das Licht einer Hälfte verlöscht, so wird man durch eine kleine Drehung desselben von dieser Lage aus eine solche finden, bei der die beiden Hälften gleich hell sind, und eine Drehung von wenigen Hundertsteln eines Grades von dieser letzteren genügt, um einen merklichen Helligkeitsunterschied der beiden Hälften in ihrem Bilde im Fernrohr hervorzubringen.

Beleuchtet man den Spalt s_1 mit weissem Licht, und schiebt die Linse l_3 wieder so weit hinein, dass der Spalt s_2 sichtbar ist, so erscheint er in derjenigen Spectralfarbe, welche von dem durch das Flintglasprisma p in seiner Ebene entworfenen Spectrum auf ihn fällt, und zieht man nun die Linse l_3 so weit heraus, dass man das Diaphragma mit der Quarzplatte q erblickt, so erscheint dies in dieser Farbe. Um die erblickte Farbe zu charakterisiren, stellt man die Linse l_3 auf den Spalt s_2 ein, und beleuchtet den Spalt s_1 mit Lithium-, Natron-, Thallium-, Strontium-, Rubidium-Licht, und merkt die Stellung des Keppler'schen Fernrohrs mit Hülfe des mit ihm fest verbundenen Nonius an der Theilung am Rande des Tischchens, wenn das Bild des Spaltes s_1 von einer dieser Flammen beleuchtet im Spalt s_2 erscheint. Oder man verengt den ersteren und erhellt ihn mit Tageslicht, bis die Fraunhofer'schen Linien im zweiten sichtbar werden. Die Stellungen des Fernrohrs, bei denen je eine von ihnen in seiner Mitte erscheint, bemerkt man gleichfalls an der erwähnten Theilung. Man erhält so eine ausreichende Anzahl fest bestimmter Stellungen des Fernrohrs, bei denen genau charakterisirte homogene Farben durch den Spalt s_2 gehen, für die man das Drehungsvermögen des zu untersuchenden Stoffes mit dem Spectrosaccharimeter bestimmen kann.

Das Spectrosaccharimeter bedarf einer hellen Lichtquelle und ich habe lichtstarke Lampen mit eigens construirten Lichtcondensatoren angewandt. Die Lampen sind Petroleum-

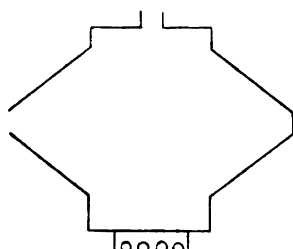


Fig. 2.

lampen von mindestens 36 Kerzen Lichtstärke, sogenannte Blitzlampen, welche eine sehr weisse, an blauem und brechbarerem Licht reiche Flamme geben. Der Lichtcondensator, dessen Gestalt Fig. 2 zeigt, concentrirt möglichst alles von der runden Flamme der Blitzlampe ausgesandte Licht auf die kleine kreisförmige Oeffnung des-

selben von 2 cm Durchmesser, aus der das Licht aus ihm austritt, und der möglichst nahe dem Spalte s_1 des Spectrosacchari-

meters gebracht wird. Er besteht aus einem Blechkasten, dessen Innenwände mit Neusilberplatten belegt sind; die Platten an den Wänden des Kastens, in welche die conischen Condensatoren nicht eingesetzt sind, divergiren nach der Oeffnung des Lichtcondensators, sodass das auf sie fallende Licht dem conischen Condensator zugespiegelt wird, aus dem das Licht austritt. Diese konischen Condensatoren sind innen polirte Kegel aus Neusilberblech, welche an ihrem breiteren Ende eine Weite von etwa 10 cm, an ihrem schmalen eine solche von etwa 2 cm haben. Der eine von ihnen ist an seinem schmalen Ende durch eine Platte von Neusilber verschlossen, welche das auf sie concentrirte Licht wieder aus dem Condensator zurückwirft und dem andern zuschickt. Der Lichtcondensator trägt an seinem unteren Ende einen durchlöcherten Hals und an seinem oberen einen kurzen schornsteinartigen Ansatz, um den Luftwechsel im Innern des Kastens zu begünstigen. Er gibt eine starke Concentration des Lichts an seiner kleinen kreisförmigen Oeffnung.

Ich gebe hier einige Einstellungen auf gleiche Helligkeit der beiden Hälften des Diaphragmas mit der Platte q , für die Stellung des Polarisators p_2 , bei der eine kleine Drehung desselben von der Einstellung auf gleiche Helligkeit den grössten Helligkeitsunterschied der beiden Hälften bewirkt, während keine Röhre mit Flüssigkeit im Apparat lag. Ich bemerke dazu, dass diese Beobachtungen vor der Herstellung des Lichtcondensators mit einer einfachen Gaslampe angestellt sind, welche mit einem schwarzen Blechcylinder mit spaltförmigem Ausschnitt umkleidet war. Sie sind im rothen, grünen und blauen Licht des Spectrums ausgeführt, von dem das Blau das äusserste gerade noch sichtbare des Spectrums der Gasflamme war. Die mit einem Fragezeichen versehene Einstellung im Blau habe ich ausgeschlossen, weil ich während derselben gestört wurde. Ausser dem Mittel der einzelnen Einstellungen ist die grösste Abweichung von ihm in Graden und Minuten angegeben.

Roth	4,02	4,02	3,99	3,96	= 3,997°	Gr. Ab. 0,037° = 2,2'
Grün	3,43	3,43	3,46	3,43	= 3,437°	Gr. Ab. 0,023° = 1,4'
Blau	2,31	2,28	2,50(?)	2,40	= 2,330°	Gr. Ab. 0,070° = 4,2'

Ich theile hier weiter eine Anzahl Einstellungen mit, welche sowohl ohne Röhre, wie die vorigen, als nach dem Einlegen einer solchen von 2,16 cm Länge in das Spectrosaccharimeter, welche mit schwach concentrirter Zuckerlösung gefüllt war, angestellt sind. Ich konnte sie durch die Güte des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Scheibler in dessen Laboratorium ausführen, wofür ich ihm hier meinen aufrichtigsten Dank ausspreche, in dem ich die ersten Prüfungen des Spectrosaccharimeters anstellte. Sie sind für die dem Natronlicht entsprechende Stelle des Spectrums ausgeführt.

D.

Ohne Röhre	13,40	13,46	13,43	13,45	= 13,495° Gr. A. 0,085° = 2,1'
Mit Röhre	15,45	15,49	15,46		= 15,467° Gr. A. 0,023° = 1,4'

Sie ergeben, auch wenn die Röhre mit Flüssigkeit im Spectrosaccharimeter liegt, keine grössere Unsicherheit der Messung. Die Röhren müssen hier mit besonderer Sorgfalt hergestellt werden; wenn ihre Endflächen nicht parallel sind, stellen sie, mit Flüssigkeit gefüllt, ein Flüssigkeitsprisma dar, und bei ihrem Einlegen in das Spectrosaccharimeter kann dann das Spectrum in der Ebene des Spaltes s_2 verschoben werden, und die Farbe des Spectrums sich ändern, welche durch ihn geht. Die Röhren werden deshalb bei ihrer Herstellung auf die Parallelität ihrer Endflächen geprüft, indem der Spalt s_1 mit Natronlicht beleuchtet wird, die Linse l_3 auf den Spalt s_2 eingestellt und dieser so erweitert wird, wenn nöthig, dass ihn das Bild des Spaltes s_1 ganz ausfüllt. Dies letztere darf sich dann bei dem Einlegen und Drehen der mit Flüssigkeit gefüllten Röhre im Spectrosaccharimeter gegen den Spalt s_2 nicht verschieben. Am besten ist es, wenn die Verschlussringe der Röhre mit einer Marke versehen werden, erst mit Wasser gefüllt, und mit der Marke nach oben eingelegt werden, und dann die Anfangseinstellung des Polarisators p_2 bestimmt wird. Hierauf werden die Röhren mit der drehenden Flüssigkeit gefüllt und wieder mit der Marke nach oben untersucht. Zum Zwecke von Analysen empfiehlt sich die Benutzung des grünen Lichtes des Spectrums, indem man den Spalt s_1 einmal etwa mit Thalliumlicht beleuchtet, und die Stellung des Fernrohrs an

der ihm zugehörigen Theilung merkt, bei der das Bild des Spaltes s_1 in dieser Farbe den Spalt s_2 ausfüllt. Grün ist für das Auge sehr angenehm, was bei einer grösseren Anzahl von Messungen von Belang ist, und die Einstellung in dieser Farbe eine sehr sichere.

Ich hoffe, dass das Spectrosaccharimeter auch dem spectralen Studium der Circularpolarisation der Krystalle nützliche Dienste leisten wird, wenn es mit passenden Einrichtungen versehen wird, dass es die allgemeinere Untersuchung der Rotationsdispersion erleichtern und der quantitativen drehungsmessenden Analyse förderlich sein wird. Das Spectrosaccharimeter wird von der Firma Lisser und Benecke in Berlin hergestellt.

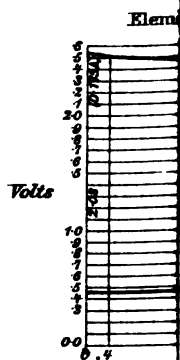
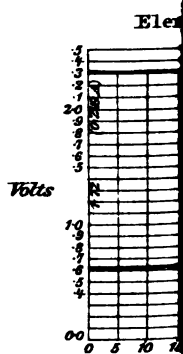
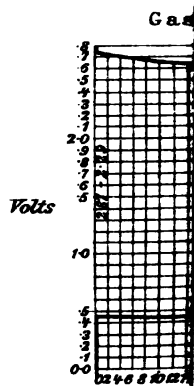
Nachtrag. Wenn man das Spectrosaccharimeter so eingestellt hat, dass man durch die Linse l_3 das Bild des Diaphragmas mit der Quarzplatte q erblickt, und zwar in dem engbegrenzten Farbengemisch, welches vom Spectrum durch den Spalt s_2 geht, so stellt sich die Erscheinung so dar, als ob es von einer Flamme beleuchtet wäre, welche dies Farbengemisch aussendet. Durch das Prisma p allein betrachtet würde dabei das Bild desselben etwas verbreitert erscheinen, indem die weniger brechbaren Farben auf der einen, die brechbareren auf der anderen Seite des Bildes hervortreten, während der grössere mittlere Theil in der Mischfarbe des Farbengemisches erscheint. Es ist das besonders bemerkbar, wenn der Spalt s_2 auf die Theile des Spectrums gestellt wird, in denen sehr rasche Farbenwechsel stattfinden, wie sie diejenigen sind, welche zwischen dem Gelbgrün und Orange liegen. Das Bild erscheint ebenso an den Rändern anders gefärbt, wenn man es durch das Fernrohr betrachtet, das es ja nur vergrössert. Bei den Messungen stellt man die gleiche Helligkeit der oberen und unteren Hälfte im grösseren, mittleren, gleichfarbigen Theile her.

Man kann jedoch das Bild in folgender Weise vollkommen kreisrund und durchweg gleichfarbig erhalten. Ich brachte vor das Ocular des Fernrohrs ein zweites Flintglasprisma mit seiner brechenden Kante parallel derjenigen des

Prismas p und so, dass die Kante des brechenden Winkels bei beiden nach derselben Seite des Raumes wies und erblickte dann, wenn ich in passender Richtung durch dasselbe bei passender Stellung desselben sah, das Bild des Diaphragmas mit der Quarzplatte q ganz gleichfarbig und kreisrund, und in den allmählich wechselnden Farbentönen des Spectrums, wenn ich das Fernrohr drehte.

Man kann ein ebensolches Prisma wie p drehbar an einem Ringe befestigen, der über das Ocularrohr des Fernrohrs zu schieben ist.

Berlin, den 15. März 1891.

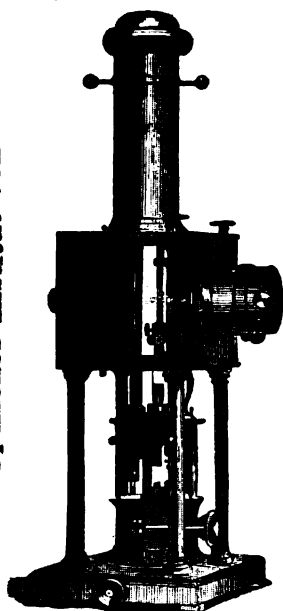


Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrößerungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

An Universitäten, höhern Lehranstalten und für öffentliche Vorträge mit grossem Erfolg vielfach im Gebrauch. Glasphotogramme. Preisocourante auf portofreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut
von A. Krüss in Hamburg.

Verlag von Joh. Ambr. Barth
in Leipzig.

Dziobek, Otto. Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. gr. 8°. [VIII, 305 Seiten.] 1888. M 9.—

Zunächst für Mathematiker zur Einführung in die Mechanik des Himmels bestimmt, aber auch für Astronomen und für Physiker sehr beachtenswertes Buch. Jedem Abschnitt sind geschichtliche Uebersichten und Quellen-Nachweise für das eingehendere Studium beigelegt.

Stokes, George Gabriel. Das Licht. Zwölf Vorlesungen, gehalten in Abercdeen 1883—85, nebst zwei Vorlesungen über Absorption u. Fluorescenz des Lichtes. Autorisierte deutsche Uebersetzung von O. Dziobek. gr. 8°. [XII, 308 S. mit Bildnis d. Verf. in Stahlstich.] 1888. br. M 5.—, i. f. Halbfrauz M 7.—

(Aus e. Besprechung in d. „Natur“.) Die glänzendste Eigenschaft aber, welche Stokes in seinen Vorlesungen entfaltet, ist die, dass er, obwohl durch und durch Mathematiker, doch hier verschmäh't, seine Zuhörer mit mathematischen Formeln zu überschütten. Was er zu sagen hat, drückt er in scharfen leicht verständlichen Worten aus und bemeistert so die schwierigsten Probleme mit einer Geschicklichkeit, die wir nur bei grossen Mathematikern wie EULER und BESSEL wiederfinden.

Nun vollständig!

Prof. Dr. K. Elbs,

Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen.

I. Band: 294 Seiten, Preis M. 7.50

II. „ 474 „ „ „ 9.50

durch alle Buchhandlungen — auch zur Ansicht — zu beziehen.

Die vorzügliche Brauchbarkeit dieses Werkes für Alle, welche sich mit organischer Chemie — sowohl wissenschaftlich als in der Technik — beschäftigen, wird von allen Fachzeitschriften hervorgehoben. Die „Naturwiss. Rundschau“ sagt: „Ohne Zweifel wird dieses Werk in erster Linie dem Vorgeschrifteneren als Nachschlagebuch und zur schnellen Orientierung bei praktischen Arbeiten willkommen sein; aber auch für den Anfänger wird es als Lehrbuch zur Einführung in die organische Chemie von wesentlichem Nutzen sein, zumal da der allgemeine Teil von dem (klein gedruckten) speciellen, welcher die Citate und Referate enthält, streng gesondert ist.“

Leipzig.

Johann Ambrosius Barth.

Herder'sche Verlagsbuchhandlung, Freiburg im Breisgau.

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Jahrbuch der Naturwissenschaften. Sechster Jahrgang 1890—1891. Enthaltend die hervorragendsten Fortschritte auf den Gebieten: Physik, Chemie und chemische Technologie; Mechanik; Meteorologie und physikalische Geographie; Astronomie und mathematische Geographie; Zoologie und Botanik, Forst- und Landwirtschaft; Mineralogie und Geologie; Anthropologie und Urgeschichte; Gesundheitspflege, Medizin und Physiologie; Länder- und Völkerkunde; Handel, Industrie und Verkehr. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von **Dr. Max Wildermann.** Mit 35 in den Text gedruckten Holzschnitten und 3 Kärtchen. — Mit einem Anhang: **Generalregister** über die Jahrgänge 1885/86—1889/90. gr. 8°. (XI, 527 u. XXXVI S.) *N* 6; in eleg. Original-Einband, Leinwand mit Deckenpressung *N* 7. — Die Einbanddecke 70 *S*.

Das **Generalregister** ist auch apart zum Preise von 40 *S* zu beziehen.

Die fünf ersten Jahrgänge können nachbezogen werden; Jahrgang II/III zum ermäßigten Preise von à *N* 3, geb. *N* 4; Jahrgang I, IV u. V für à *N* 6; geb. *N* 7.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschien:

Nachtrag

zu

G. Kirchhoff's

Gesammelten Abhandlungen

herausgegeben von

Dr. Ludwig Boltzmann.

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

8°. VIII, 137 Seiten mit einer lithogr. Tafel.

Preis M. 3.60.

Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel (Wied. Ann. 41, Pag. 161 u. 166) fertigt

**Louis Müller-Unkel, Glastechniker,
Braunschweig.**

Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Mit einer Beilage von **Johann Ambrosius Barth,**
Verlagsbuchhandlung in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891.

N: 7.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLIII. HEFT 3.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDSIEBZIGSTEN BANDES
DRITTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Geschlossen am 15. Juni 1891.

I n h a l t.

	Seite
I. E. Vogel. Ueber die Lage der Absorptionsstreifen und Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe	449
II. E. Lommel. Berechnung von Mischfarben	473
III. A. Hussell. Ueber die Drehung ultrarother Strahlen im Quarz	498
IV. G. Kümmell. Rotationsdispersion weinsaurer Salze	509
V. O. Lehmann. Halbbegrenzte Tropfen	516
VI. J. Russner. Ueber die Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuks von der Temperatur	593
VII. H. Kayser. Ueber Diffusion und Absorption durch Kautschuk	544
VIII. J. Müller. Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol	554
IX. F. Paschen. Electromotorische Kräfte	568
X. E. Hagenbach und L. Zehnder. Die Natur der Funken bei den Hertz'schen elektrischen Schwingungen	610
XI. A. Raps. Selbstthätige Quecksilberluftpumpe	629
XII. K. Prytz. Methode zur absoluten Messung von Rotationszeiten	638
XIII. K. Prytz. Bestimmung des Verhältnisses zwischen Rotationszeit einer Axe und Schwingungszeit einer Stimmgabel	652
XIV. C. L. Weber. Zur Messung der magnetischen Inclination	659

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.
- 2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht **genau** die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit **Angabe** des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl **aufzuführen**;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIII.

**I. Ueber die Lage der Absorptionsstreifen
und Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe;
von E. Vogel.**

Ueber die Verschiebung der Absorptionsstreifen organischer Farbstoffe durch Substitution von Wasserstoffatomen durch andere Elemente oder Gruppen liegen bereits mehrere Untersuchungen vor.¹⁾ Namentlich G. Krüss verdanken wir zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung.

H. W. Vogel wies bei methylierten Azofarbstoffen nach, dass auch die Stellung der substituierenden Gruppen einen wesentlichen Einfluss auf die Grösse der Verschiebung der Absorptionsstreifen haben kann. — Krüss kam auf Grund der von ihm und anderen gewonnenen Resultate zu folgenden Schlüssen.²⁾

Die Absorptionsstreifen organischer Farbstoffe werden nach Roth verschoben durch den Eintritt von:

Methyl (CH_3), Oxymethyl ($\text{O}-\text{CH}_3$), Carboxyl (COOH),
Brom;

dagegen tritt eine Verschiebung nach Blau ein durch Eintritt der:

Nitrogruppe (NO_2) und Amidogruppe (NH_2).

Diese Regeln gelten jedoch (nach Krüss) nicht unbe-

1) Siehe G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 312. 1888. Ferner Berichte der Deutsch. chem. Ges. 16. p. 2051. 1883; 18. p. 1426. 1885; Liebermann u. v. Kostanecki, ib. 19. p. 2327. 1886; A. Bernthsen u. A. Goske, Berichte der Deutsch. chem. Ges. 20. p. 924. 1887.

2) G. Krüss, Sitzungsber. der Kgl. preuss. Acad. der Wiss. 34. p. 715. 1887.

dingt; so bewirkt z. B. der Eintritt von Brom in das Amido-indigo, sowie in das Alizarin eine Verschiebung nach Blau. Ferner bewirkt der Eintritt von NO_2 in das Fluorescein bei Beobachtung der wässrigen Lösung zwar eine Verschiebung nach Blau, in alkoholischer Lösung wird dagegen der Absorptionsstreifen nach Roth verschoben.

Ferner stellte Krüss auf Grund seiner Beobachtungen folgendes Gesetz auf: „Je mehr Wasserstoffatome substituiert sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren, und zwar wachsen diese Verschiebungen bei analoger Substitution einer Verbindung durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome.“

Das Krüss'sche Gesetz scheint aber nur in seinem ersten Theile, „je mehr Wasserstoffatome substituiert sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren,“ allgemeinere Gültigkeit zu haben, denn die von Krüss selbst gegebenen Zahlen stimmen nicht immer damit überein.

Auch kann z. B. Brom, wie aus meinen Beobachtungen (siehe unten) hervorgeht, bei Eintritt in das Fluorescein eine sehr verschiedene Verschiebung des Absorptionsstreifens bewirken. Ebenso verschiebt der Eintritt von Chlor¹⁾ oder Jod in das Fluorescein den Absorptionsstreifen (sowohl in wässriger, als auch in alkoholischer Lösung) nach Roth, und zwar sind hier die Verschiebungen ebenfalls um so grösser, je mehr Wasserstoffatome substituiert sind, aber die bewirkte Verschiebung der Absorptionsstreifen ist keineswegs immer proportional der Anzahl der eingetretenen Bromatome.

Dass gesetzmässige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Lage der Absorptionsstreifen bestehen, ist höchst wahrscheinlich, bisher sind aber derartige Beziehungen nur vereinzelt aufgefunden worden, und die gewonnenen Resultate haben kein allgemein gültiges Gesetz ergeben. Es scheint demnach, dass, um zu einem festen Gesetz zu gelangen, noch andere, unbekannte Factoren in Rechnung zu ziehen sind.

1) Krüss untersuchte nur Bromderivate des Fluoresceins.

I. Beziehungen zwischen Zusammenhang und Lage der Absorptionsstreifen der Eosinfarbstoffe.

In dem durch Condensation von 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen Resorcin dargestellten¹⁾ Fluoresceïn:



sind bekanntlich sowohl vier Wasserstoffatome der Resorcinreste: $\left(\begin{array}{c} -\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} \\ \text{O} \\ -\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} \end{array} \right)$ als auch die vier Wasserstoffatome des Phtalsäurerestes ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$) durch Halogen ersetzbar.

Die in den Resorcinresten halogensubstituirten Fluoresceïne werden durch Behandeln des Fluoresceïns in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit dem betreffenden Halogen dargestellt.²⁾ Die isomeren, im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïne, sind nicht auf diese Weise darstellbar. Man erhält dieselben indem man halogensubstituirte Phtalsäuren mit Resorcin in der beim Fluoresceïn gebräuchlichen Weise condensirt.

In den so erhaltenen, im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïnen sind natürlich auch noch vier Wasserstoffatome der Resorcinreste gegen Halogen substituierbar, sodass im ganzen acht Wasserstoffatome des Fluoresceïns gegen Halogen ersetzbar sind.

Alle Eosinfarbstoffe, d. h. die Alkalisalze der halogensubstituirten Fluoresceïne, haben sehr ähnliche Spectra, welche durchweg aus einem starken, mehr nach Roth liegenden und einem schwachen, mehr nach Blau liegenden Absorptionsstreifen bestehen. Letzterer ist nur bei stärkerer Concentration der Lösungen erkennbar.

Die Spectren der freien Säuren sind von denen der Alkalisalze sehr verschieden; sie bestehen ebenfalls aus zwei Streifen, die jedoch viel weiter nach Blau hin liegen, als die der Salze. Auch ist hier der mehr nach Blau liegende Absorptionsstreifen der stärkere.

1) Siehe Bayer, Berichte der deutsch. chem. Ges. 4. p. 558 u. 662. 1871.

2) Baeyer, Ann. für Chem. u. Pharm. 188. p. 86. 1876.

Die Krüss'sche Arbeit behandelt nur die in den Resorcinresten bromirten Fluoresceine, sowie deren Aether. Es schien mir wichtig, auch die im Phtalsäurerest chlorirten und bromirten Fluoresceine und deren Derivate, sowie die in den Resorcinresten jodirten Fluoresceine auf ihr spectral-analytisches Verhalten zu untersuchen, um festzustellen, ob der Eintritt von Chlor und Brom in den Phtalsäurerest eine andere Verschiebung der Absorptionsstreifen bewirkt, als der Eintritt in die Resorcinreste.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden an analysirten Präparaten, welche zum Theil selbst dargestellt werden mussten, vorgenommen. Die spectroanalytischen Angaben beziehen sich durchweg auf die Lage des Absorptionsmaximums des stärkeren Streifens bei Beobachtung der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösungen der Ammoniak-salze. Ein Ueberschuss von Ammoniak wurde angewendet, um die Gegenwart saurer Salze, welche von den neutralen Salzen wesentlich verschiedene Spectralreactionen geben, auszuschliessen. Selbstverständlich wurde bei den alkoholischen Lösungen alkoholisches Ammoniak benutzt.

Um zu vergleichbaren Zahlen zu kommen, mussten, mit Rücksicht auf den sogenannten persönlichen Beobachtungsfehler, auch die schon von Krüss und H. W. Vogel gemessenen Spectra einer nochmaligen Messung unterzogen werden.

Sämmtliche Messungen wurden auf photographischem Wege¹⁾ gemacht und zwar mittelst eines, dem photochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule gehörigen, von der Firma F. Schmidt und Haensch, Berlin, bezogenen grossen Spectrographen.

Dasselbe gibt bei Anwendung von zwei Rutherford'schen Prismen ein Spectrum, dessen Länge von *D* bis *M* 105 mm beträgt.

Es wurden zur Photographie der Absorptionsspectren die mit überschüssigem Ammoniak versetzten Farblösungen in passender Concentration in einem Absorptionskasten mit

1) Die von Krüss und H. W. Vogel angegebenen Zahlen werden durch Ocularbeobachtung ermittelt.

planparallelen Wänden unmittelbar vor den Spalt¹⁾ des Spectrographen gestellt, letzterer mittelst des Diopters auf die klare, unverschleierte Sonne²⁾ gerichtet und je nach der Tageszeit 2—4 Sec. exponirt. Nach Entfernung der Farblösung wurde dann auf derselben Platte unmittelbar neben dem Absorptionsspectrum ein zweites Sonnenspectrum aufgenommen, dessen Linien bei Bestimmung des Dunkelheitsmaximums der Absorptionsstreifen zur Ablesung der Wellenlänge benutzt wurden. Da die Absorptionsstreifen sämtlicher Eosinfarbstoffe im grünen, resp. gelben Theile des Spectrums liegen, wurden zu der Aufnahme ausschliesslich Erythrosinsilberplatten (d. h. Bromsilbergelatineplatten, welche durch Zusatz von Tetraiodfluoresceinsilber für gelbes und grünes Licht empfindlich gemacht sind) benutzt. Bei normaler Exposition und richtiger Entwicklung der Platten lassen sich die Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen mit grosser Genauigkeit erkennen und aus dem unmittelbar daneben befindlichen Sonnenspectrum unter Zuhülfenahme der vom astrophysikalischen Observatorium in Potsdam herausgegebenen Tafeln des Sonnenspectrums, die Wellenlänge ablesen.

Durch vergleichende Versuche habe ich mich davon überzeugt, dass die photographische Beobachtung der Ocularbeobachtung entschieden überlegen ist, und bei wiederholter Beobachtung viel übereinstimmendere Resultate gibt. Selbst spectroscopisch gänzlich Ungeübte, denen ich meine Platten in die Hand gab, gaben das Absorptionsmaximum fast stets an derselben Stelle an.

Die von Krüss, H. W. Vogel und mir gefundenen Zahlenresultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. (Siehe die Tabelle p. 454.)

Aus den von mir gefundenen Zahlen geht folgendes hervor:

Der Eintritt von Chlor in den Phtalsäurerest des Fluoresceins bewirkt keine der Anzahl der eingetretenen Chloratome proportionale Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth.

1) Es wurde ein Spalt mit parallelen Schneiden benutzt; die Anwendung eines Keilspaltes dürfte vielleicht empfehlenswerther sein.

2) Bei verschleierter Sonne erhält man nie eine vollkommene Schärfe der Spectrallinien, wodurch die Ablesung natürlich sehr erschwert wird.

Beobachter	Name der Substanz	Wellenlänge des Maximums der Absorption in $\mu\mu$ in	
		Wasser unter Zusatz eines Alkali	Alkohol unter Zusatz von Alkali
G. Krüss ¹⁾	Fluoresceïn	494	480,8
	Dibromfluoresceïn	504,8	509,4
	Tetrabromfluoresceïn	515,9	525,1
H. W. Vogel ²⁾	Fluoresceïn	Wasser 496	Alkohol 500
	Tetrafluoresceïn	508	—
	Dijodfluoresceïn	—	518
	Tetrajodfluoresceïn	—	535
	Tetrachlortetrabromfluoresceïn	537	—
	Tetrachlortetrajodfluoresceïn	548	—
E. Vogel	Fluoresceïn	Wasser + NH ₃ 491	Alkohol + NH ₃ 500
	Homofluoresceïn	495,5	514
	Dichlorfluoresceïn	505	517,5
	Tetrachlorfluoresceïn } im Phtalsäurerest	510	522
	Tetrabromfluoresceïn } substituirt	510	522
	Thiodichlorfluoresceïn	503 u. 530	—
	Dibromfluoresceïn	504	510
	Tetrabromfluoresceïn } in den Resorcinresten	517,5	522
	Dijodfluoresceïn } substituirt	507	518
	Tetrajodfluoresceïn	523	530
	Dichlortetrabromfluoresceïn	531,5	546,5
	Dichlortetrajodfluoresceïn	540	556,5
	Tetrachlortetrabromfluoresceïn	537	548
	Tetrachlortetrajodfluoresceïn	548	560
	Octobromfluoresceïn	537	548
	Tetrabromtetrajodfluoresceïn	548	560
	Thiodichlortetrabromfluoresceïn	520,5	526,5
	Thiodichlortetrajodfluoresceïn	560	565

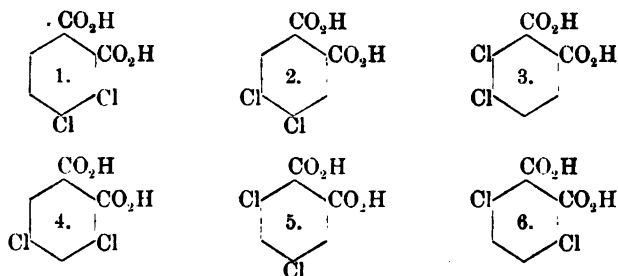
Der Eintritt der ersten 2 Atome Chlor (Dichlorfluoresceïn) verschiebt den Absorptionsstreifen der wässrigen Lösung um 14 $\mu\mu$ nach Roth, den der alkoholischen um 17,5 $\mu\mu$. Durch Eintritt weiterer zwei Chloratome (Tetrachlorfluoresceïn) wird aber nur eine Verschiebung von 5 $\mu\mu$ bei der wässrigen und von 4,5 $\mu\mu$ bei der alkoholischen Lösung bewirkt. Ich glaube, diese Thatsache durch Stellung der Chloratome im Phtalsäurekern erklären zu können.

In der Dichlorphtalsäure³⁾ sind folgende 6 Stellungen der Chloratome möglich:

1) G. Krüss, Ber. der deutsch. chem. Ges. 18. p. 1432. 1835.

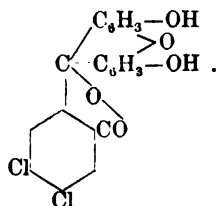
2) H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe 1889. p. 373—375.

3) Diese Angaben beziehen sich natürlich nur auf die Orthophtalsäure, die hier allein in Betracht kommt.



Für ausgeschlossen halte ich bei dem Dichlorfluoresceïn nach dem spectralanalytischen Verhalten des Di- und Tetrachlorfluoresceïns die Stellungen 1, 3, 4 und 5. Ständen nämlich die beiden Chloratome der Dichlorphthalsäure in einer dieser Stellungen, so würden für weitere zwei Cl-Atome nur gleichwerthige Stellen übrig bleiben.

Dieselben würden also gleichfalls zu einander in Orthostellung (1,3) oder in Metastellung (4,5) stehen. Dann müsste aber die durch die 2 Cl-Atome des Dichlorfluoresceïns bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifens eine gleiche oder wenigstens annähernd gleiche sein wie die durch weitere 2 Cl-Atome (Tetrachlorfluoresceïn) bewirkte. Da dies nun nicht der Fall ist, so können die Cl-Atome des Dichlorfluoresceïns, resp. der Dichlorphthalsäure, nur die Stellungen 2 oder 6 haben. Halogen tritt nun bekanntlich zu Carboxylgruppen fast ausschliesslich in Metastellung, demnach hat die, durch directes Chloriren von Phtalsäure dargestellte Dichlorphthalsäure, die in 2 gegebene Formel und das daraus dargestellte Dichlorfluoresceïn die Formel:



Es verschiebt also Chlor bei Eintritt in die Metastellung zu den Carboxylresten des Fluoresceïns das Absorptionsmaximum stärker nach Roth, als bei Eintritt in die Orthostellung.

Der Eintritt von 4 Atomen Brom in den Phtalsäurerest des Fluoresceins bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um $19\ \mu\mu$ nach Roth bei der wässrigen Lösung und von $22\ \mu\mu$ bei der alkoholischen Lösung, Brom wirkt also ebenso wie Chlor. Demnach dürften 2 Atome Brom eine gleiche Verschiebung bewirken wie 2 Atome Chlor ($14\ \mu\mu$), und dieses Verhalten wäre wie beim Chlor durch die verschiedene Stellung der Bromatome zu erklären.

Der Eintritt von 4 Atomen Brom in die Resorcinreste des Fluoresceins bewirkt eine wesentlich grössere Verschiebung des Absorptionsstreifens der wässrigen Lösung als der Eintritt von Brom in den Phtalsäurerest.

4 Atome Brom bewirken im Phtalsäurerest des Fluoresceins eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der wässrigen Lösung um $19\ \mu\mu$, im Resorcinrest dagegen eine Verschiebung von $26,5\ \mu\mu$.

In der alkoholischen Lösung dagegen ist merkwürdiger Weise die durch 4 Atome Brom bewirkte Verschiebung bei Eintritt der 4 Br-Atome in die Resorcinreste dieselbe wie bei Eintritt in den Phtalsäurerest des Fluoresceins, nämlich $22\ \mu\mu$.

Es haben also Tetrachlorfluorescein und Tetrabromfluorescein, beide im Phtalsäurerest substituiert, und Tetrabromfluorescein, in den Resorcinresten substituiert, das Absorptionsmaximum der alkoholischen Lösung auf derselben Stelle.¹⁾ In alkalischer alkoholischer Lösung erscheinen Tetrabromfluorescein (im Phtalsäurerest bromirt) und das isomere Eosin (in den Resorcinresten bromirt) in der Durchsicht fast gleich gefärbt. Ersteres fluorescirt jedoch bedeutend stärker.

Verdünn't man aber die Lösungen stark mit Wasser, so zeigt sich sofort ein auffallender Unterschied in der Nuance beider Farbstoffe; das in den Resorcinresten bromirte Tetrabromfluorescein erscheint viel röther als das im Phtalsäurerest bromirte, und die schon in alkoholischer Lösung sichtbare stärkere Fluorescenz des letzteren wird hier noch auffallender. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums, sowohl der wässrigen als auch der alkoholischen Lösung durch Eintritt von Brom in die Resorcinreste des Fluoresceins wächst, wie schon

1) Siehe Tabelle p. 454.

Krüss¹⁾ bei der wässrigen Lösung nachwies, proportional der Anzahl der eingetretenen Bromatome.

Die Absorptionsmaxima des Fluoresceins, Dibromfluoresceins und Tetrabromfluoresceins liegen in wässriger Lösung auf λ 491, λ 504 und λ 517,5, in alkoholischer Lösung auf λ 500, λ 510 und λ 522.

Je 2 Br-Atome bewirken also bei Eintritt in die Resorcinreste eine Verschiebung von $13,2 \mu\mu$ in Wasser und von $11 \mu\mu$ in Alkohol. Das entspricht einer Verschiebung von $6,6 \mu\mu$ pro Atom Brom in Wasser und von $5,5 \mu\mu$ pro Atom Brom in Alkohol.

Krüss¹⁾ fand dagegen für die Lage der Absorptionsmaxima des Fluoresceins, Dibromfluoresceins und Tetrabromfluoresceins folgende Zahlen:

	Wasser	Alkohol
Fluorescein	: 494	480,8
in den Resorcin- resten brom. } Dibromfluorescein:	504,8	509,4
} Tetra- " "	515,9	525,1

Das entspricht einer Verschiebung von $5,45 \mu\mu$ pro Atom Brom bei der Beobachtung der wässrigen Lösung.

Die für die Lage der Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösungen gefundenen Zahlen lassen bei Krüss keine gesetzmässige Verschiebung²⁾ des Absorptionsstreifens erkennen. Auffällig ist es, dass Krüss die Lage des Absorptionsmaximums des Fluoresceins in alkoholischer Lösung als weiter nach Blau liegend angibt, als in wässriger Lösung, während nach den Beobachtungen von H. W. Vogel und mir das Fluorescein dem Kundt'schen Gesetz gehorcht, d. h. der Absorptionsstreifen in alkoholischer Lösung liegt weiter nach Roth als in wässriger. Der Eintritt von Jod in das Fluorescein verschiebt das Absorptionsmaximum stärker

1) Krüss, Ber. der deutsch. chem. Ges. 28. p. 1433. 1885.

2) Die Verschiedenheit der von Krüss und von mir gefundenen Zahlen haben vielleicht ihren Grund in den verschiedenen Beobachtungsmethoden. Ueber Krüss's Verfahren zur Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima siehe Zeitschr. f. physikal. Chem. 2. p. 314. 1888. Bei der Breite der Absorptionsstreifen ist überhaupt eine absolut genaue Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima so gut wie unmöglich, so dass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen fast immer untereinander differiren.

nach Roth als der Eintritt von Brom.¹⁾ Diese Verschiebung ist bei der wässrigen Lösung proportional der Anzahl der eingetretenen Jodatome.

Die Absorptionsmaxima des Fluoresceins, Dijodfluoresceins und Tetrajodfluoresceins in wässriger Lösung liegen auf λ 491, λ 504 und λ 528, in alkoholischer Lösung auf λ 500, λ 518 und λ 530.

Demnach bewirkt ein Atom Jod bei der wässrigen Lösung eine Verschiebung von $8\ \mu\mu$. Bei der alkoholischen Lösung konnte ich keine dem Eintritt von Jod proportionale Verschiebung finden.

H. W. Vogel²⁾ fand die Lage der Absorptionsmaxima des Fluoresceins, Dijodfluoresceins und Tetrajodfluoresceins in alkoholischer Lösung auf λ 500, λ 518 und λ 535. Hiernach ist die durch ein Atom Jod bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifens der alkoholischen Lösung gleich $9\ \mu\mu$.

Der Eintritt von Schwefel in das Fluorescein bewirkt ebenfalls eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth. Das Thiodichlorfluorescein zeigt aber zwei gleich starke Absorptionsstreifen auf λ 503 und 530, es wird also der Charakter des ganzen Spectrums verändert, sodass sich nichts über die Grösse der Verschiebung feststellen lässt.

Wie oben (p. 456) angeführt wurde, bewirkt der Eintritt von 4 Atomen Brom in die Resorcinreste des Fluoresceins eine Verschiebung des Absorptionsstreifens der wässrigen Lösung um $26,5\ \mu\mu$. Addirt man also $26,5$ zu den für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlorfluoresceins, Tetrachlorfluoresceins und Tetrabromfluoresceins gefundenen Zahlen (505, 510, 510), so ist zu erwarten, dass man die Zahlen für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlortetrabrom-, Tetrachlortetrabrom- und Octobromfluoresceins erhalten wird. In der That stimmen die derartig berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen überein:

	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrabromfluorescein	531,5	531,5
Tetrachlortetrabrom- „	537	536,5
Octobrom- „	537	536,5

1) Siehe auch H. W. Vogel's praktische Spectralanalyse p. 374. 1889.

2) H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse II. Aufl. p. 374. 1889.

Die durch Eintritt von 4 Atomen Brom in die Resorcinreste des Fluoresceins bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifens der alkoholischen Lösung beträgt (p. 456) 22 $\mu\mu$.

Die Absorptionsmaxima des Dichlorfluoresceins, Tetrachlorfluoresceins und Tetrabromfluoresceins liegen in alkoholischer Lösung auf λ 517,5, λ 522 und λ 522.

Berechnet man nun in gleicher Weise wie es oben für die Lage der Absorptionsmaxima der wässrigen Lösungen geschehen ist, die Lage der Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösungen, so erhält man folgende Zahlen:

	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrabromfluorescein	546,5	539,5
Tetrachlortetrabrom- „	548	544
Octobrom- „	548	544

Hier stimmen also die berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen nicht überein.

Der Eintritt von 4 Atomen Jod in die Resorcinreste des Fluoresceins bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens der wässrigen Lösung von 32 $\mu\mu$. Addirt man also 32 zu den für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlor-, Tetrachlor- und Tetrabromfluoresceins gefundenen Zahlen (505, 510, 510), so sollte zu erwarten sein, dass man die Werthe für Dichlortetrajod, Tetrachlortetrajod und Tetrabromtetrajod erhält. Die derartig berechneten Zahlen stimmen aber nicht mit den durch Beobachtung gefundenen:

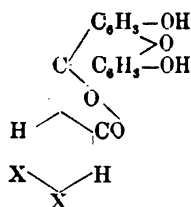
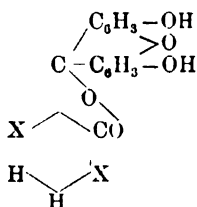
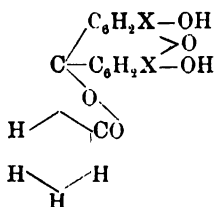
	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrajodfluorescein	540	537
Tetrachlortetrajod- „	548	542
Tetrabromtetrajod- „	548	542

Der Eintritt von 4 Atomen Jod in die Resorcinreste des Fluoresceins verschiebt das Absorptionsmaximum der alkoholischen Lösung um 30 $\mu\mu$ nach Roth. Addirt man also 30 zu den für Dichlor-, Tetrachlor- und Tetrabromfluorescein (517,5, 522, 522) gefundenen Zahlen, so müsste man die Zahlen für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlortetrajod-, Tetrachlortetrajod- und Tetrabromtetrajodfluoresceins erhalten. Hier stimmen aber ebenfalls die berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen nicht überein:

	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrajodfluoresceïn	556,5	547,5
Tetrachlortetrajod- „	560	552
Tetrabromtetrajod- „	560	552

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass ein allgemein gültiges Gesetz über Verschiebung des Absorptionsmaximums des Fluoresceïns durch Eintritt von Chlor, Brom, Jod noch nicht gefunden ist.

Der Eintritt von je 2 Atomen Chlor oder Brom¹⁾ in das Fluoresceïn kann verschieden grosse Verschiebungen bewirken, da die Halogenatome die nachstehenden drei verschiedenen Stellungen haben können:



Zum Theil lassen sich gesetzmässige Beziehungen erkennen wie z. B. beim Eintritt von Brom und Jod in die Resorcinreste des Fluoresceïns. Die durch Brom oder Jod bewirkte Verschiebung wächst hier proportional oder wenigstens annähernd proportional der Anzahl der eingetretenen Brom- oder Jodatome. Andererseits ist aber kein der Anzahl der substituirten H-Atome proportionales Wachsthum der Verschiebung der Absorptionsstreifen zu finden, z. B. bei den im Phtalsäurerest chlorirten oder bromirten Fluoresceïnen. Auch bei den im Phtalsäurerest und in den Resorcinresten halogen substituirten Fluoresceïnen stimmen die berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen nur theilweise überein.

II. Lichtempfindlichkeit der Eosinfarbstoffe.

Sämmtliche Eosinfarbstoffe verbleichen am Licht in verhältnissmässig kurzer Zeit. So verliert z. B. mit Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin) oder Tetrabromfluoresceïn (Eosin)

1) Jod dürfte sich jedenfalls ebenso verhalten.

gefärbtes Papier seine Farbe schon durch zweistündige Belichtung bei directem Sonnenlicht fast vollständig.

Um etwa vorhandene Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtempfindlichkeit der Eosinfarbstoffe zu finden, verfuhr ich folgendermaassen: Photographisches Rohpapier, d. i. reines, weisses, ohne Zusatz von Holzstoff hergestelltes Papier wurde mit einer Lösung der Alkalisalze der verschiedenen Eosinfarbstoffe gefärbt.¹⁾ Nach dem Trocknen wurden die gefärbten Papiere gleichzeitig unter Vogel'schen Photometerscalen dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Hierbei ergab sich folgende Lichtempfindlichkeitsreihe (der lichtechteste Farbstoff voran):

Fluoresceïn	
Dichlorfluoresceïn	
Tetrachlorfluoresceïn i. Phtalsäurerest chlor.	
Tetrabromfluoresceïn „ „ brom.	
Tetrachlortetrabromfluoresceïn	
Octobromfluoresceïn	
Tetrachlortetrajodfluoresceïn	
Tetrabromtetrajodfluoresceïn	
Dichlortetrabromfluoresceïn	
Dichlortetrajodfluoresceïn	
Tetrabromfluoresceïn i. Resorcinrest brom.	
Tetrajodfluoresceïn „ „ jod.	

Hieraus geht folgendes hervor: Durch Eintritt von Chlor, Brom oder Jod sowohl in die Resorcinreste als auch in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns wird die Lichtempfindlichkeit desselben erhöht und zwar mehr bei Eintritt in die Resorcinreste, als bei Eintritt in den Phtalsäurerest.

Die jodirten Fluoresceïne sind bei sonst analoger Zusammensetzung lichtempfindlicher als die bromirten Fluoresceïne.

Durch Einführung von Chlor oder Brom in den Phtalsäurerest der in den Resorcinresten bromirten oder jodirten Fluoresceïne wird die Lichtempfindlichkeit derselben vermindert. Es sind also das Dichlortetrajodfluoresceïn weniger lichtempfindlich als das Tetrajodfluoresceïn, Dichlortetrabrom- und Tetrachlortetrabromfluoresceïn weniger lichtempfindlich als Tetrabromfluoresceïn.

1) Um die Gegenwart saurer Salze auszuschliessen, wurde auch hier stets ein Ueberschuss von NH_3 zugesetzt.

Um zu ermitteln, ob das Verbleichen der Eosinfarbstoffe unter Oxydation oder Reduction vor sich geht, wurde folgender Versuch gemacht:

Gleich starke, sehr verdünnte Lösungen von Tetrajodfluoresceïn in Wasser wurden zum Theil mit Natriumhydroxyd und salzsaurem Hydroxylamin, zum Theil nur mit Natriumhydroxyd und zum Theil mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Von allen drei Lösungen wurde ein Theil zum Vergleich im Dunklen aufbewahrt, der andere Theil in Reagenzgläsern dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Resultat war nach ungefähr zweistündiger Belichtung folgendes: Die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung zeigte keine merkbare Veränderung. Wenig verändert (etwas heller geworden) war die mit Natriumhydroxyd versetzte Lösung; ebenso verhielt sich eine neutrale Lösung. Die Hydroxylamin enthaltende Lösung war dagegen total verändert; das Tetrajodfluoresceïn war unter Einwirkung des Lichtes durch das Hydroxylamin zu gewöhnlichem Fluoresceïn reducirt worden. Das Fortschreiten der Reduction lässt sich sehr leicht beobachten. Das Tetrajodfluoresceïn zeigt in wässriger Lösung keine Spur von Fluorescenz. Schon nach einer Belichtung von 10–15 Minuten bemerkt man bei der mit Hydroxylamin und Aetznatron versetzten Lösung das Auftreten von Fluorescenz. Letztere wird bei weiterer Belichtung immer stärker, bis schliesslich alles Tetrajodfluoresceïn zu Fluoresceïn reducirt ist.

Die im Dunkeln aufbewahrten Lösungen waren völlig unverändert.

Dass die Reduction des Tetrajodfluoresceïns am Licht bei Gegenwart von Hydroxylamin nicht etwa eine Wirkung der Sonnenwärme ist, geht daraus hervor, dass die im Dunkeln aufbewahrte Lösung sich beim Erwärmen nicht verändert. Alle bromirten und jodirten Eosinfarbstoffe verhalten sich bei der Belichtung bei Gegenwart von Hydroxylamin ebenso wie das Tetrajodfluoresceïn, d. h. sie werden zu Fluoresceïn reducirt.

III. Beziehungen zwischen Lichtempfindlichkeit und optischer Sensibilisation der Eosinfarbstoffe.

Die gewöhnlichen photographischen Bromsilber-, resp. Bromjodsilbergelatineplatten sind bekanntlich im wesentlichen nur für die stärker brechbaren Strahlen des Spectrums (Blau, Violett und Ultraviolett) empfindlich. Bei Aufnahme des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatineplatten erstreckt sich die Wirkung desselben von Ultraviolett bis etwas über *F*, bei längerer Belichtung bis über *E*.

Das Maximum der Wirkung liegt im Blau zwischen *G* und *F*.¹⁾ Erst bei sehr langer Belichtung kommen auch die gelbgrünen, gelben und rothen Strahlen zur Wirkung.

Die Empfindlichkeit für Grün, Gelb und Roth ist aber gegen diejenige für Blau eine verschwindend geringe.

Bromjodsilbercollodiumplatten sind ebenfalls im wesentlichen nur für die stärker brechbaren Strahlen empfindlich; das Maximum der Empfindlichkeit liegt jedoch mehr nach Violett²⁾ hin. H. W. Vogel machte 1873³⁾ die Entdeckung, dass bei Gegenwart gewisser Farbstoffe Bromsilber und Bromjodsilber auch für die weniger brechbaren Strahlen empfindlich ist und zwar für dasjenige Licht, welches der zugefügte Farbstoff absorbirt. Die photographische Wirkung fällt jedoch nicht genau mit dem Absorptionsstreifen, den der Farbstoff in Lösung (z. B. Alkohol) zeigt, zusammen, sondern liegt mehr gegen Roth hin.

Dieses Verhalten erklärt sich nach H. W. Vogel daraus, dass die Absorptionsstreifen der betreffenden Farbstoffe in der stärker brechenden Gelatine, resp. dem Collodium, weiter nach Roth liegen als z. B. in Alkohol.

Eder⁴⁾ fand, dass das Wirkungsmaximum noch weiter nach Roth ($30\ \mu\mu$) liegt als der Absorptionsstreifen der gefärbten Gelatine.

Nach Eder fällt das Absorptionsspectrum des gefärbten Bromsilbers mit dem photographischen Wirkungsmaximum zusammen.

1) H. W. Vogel, Photographie farbiger Gegenstände, p. 40. 1885.

2) H. W. Vogel, l. c.

3) H. W. Vogel, Photographische Mittheilungen. 9. p. 236. 1873.

4) Eder, Ber. der Wiener Academie 1885. p. 1369.

Nach J. J. Acworth¹⁾ fällt das Maximum der Empfindlichkeit nicht genau mit der Lage des Absorptionsmaximums des gefärbten Bromsilbers zusammen.

E. Wiedemann²⁾ erklärt dies folgendermaassen: „Die Amplitude δ eines unter dem Einflusse eines über dasselbe hingehenden Wellenzuges von der Amplitude d wächst bei einem durch den Bruch α ausgedrückten Absorptionsvermögen des Molecüls für die betreffende Strahlengattung mit der Zeit wie der Ausdruck:

$$C \frac{\alpha d}{\beta} (1 - e^{-\beta t}).$$

Hierin ist β der sogenannte Dämpfungsfactor, d. h. eine Grösse, welche wächst, wenn die in jedem Augenblicke in dem Molecül vorhandene Menge an oscillatorischer Energie rasch abnimmt, sei es durch Strahlung oder dadurch, dass beim Zusammenstoss einzelner Molecüle ein beträchtlicher Theil derselben in Wärmebewegung umgesetzt wird. Man sieht, dass die Werthe von α und β im allgemeinen nicht einander parallel zu gehen brauchen. Bei einem bestimmten Betrage der Amplitude δ wird ein Zerfall des Molecüls eintreten; ist t hinlänglich gross, so hängt es nur noch von dem Werthe des Verhältnisses α/β für eine bestimmte Strahlengattung ab, ob jener Grenzwert erreicht wird, also ein Zerfall eintritt oder nicht.

Da, wie schon hervorgehoben, einem grösseren Werthe von α durchaus nicht immer ein grösserer Werth von β zu entsprechen braucht, so folgt hieraus, dass im allgemeinen nicht die Stelle stärkster chemischer Wirkung mit der Stelle des Maximums der Absorptionsfähigkeit einer Emulsion zusammen zu fallen braucht.“ Unter den vielen von H. W. Vogel, Eder u. a. untersuchten Farbstoffen hat sich nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl als besonders geeignet zur Herstellung farbenempfindlicher Platten erwiesen, unter diesen stehen die Eosinfarbstoffe oben an. Untersuchungen über Wirkung der Eosinfarbstoffe als optische Sensibilisatoren machten besonders Waterhouse, H. W. Vogel, Eder und

1) J. J. Acworth, Eder's photograph. Jahrb. 1890. p. 219.

2) E. Wiedemann, Beibl. 14. p. 517. 1890.

V. Schumann. Aus den Versuchen von Eder¹⁾ und H. W. Vogel²⁾ ging hervor, dass das Tetrajodfluoresceïn am besten zur Herstellung farbenempfindlicher Platten geeignet ist, da die durch dasselbe erzielte Grün- und Gelbempfindlichkeit im Verhältniss zur Blauempfindlichkeit eine grössere ist als bei allen anderen Farbstoffen. Diese Beobachtung wurde später von verschiedenen Seiten bestätigt. Die Untersuchungen über die sensibilisirende Wirkung der Eosinfarbstoffe wurde aber zum grossen Theil mit den im Handel befindlichen, oft unreinen Farbstoffen gemacht und haben deshalb nicht ganz übereinstimmende Resultate gegeben.³⁾

Es schien mir deshalb wichtig, diese Untersuchungen mit garantirt reinen Farbstoffen zu wiederholen, um etwaige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Lichtempfindlichkeit und sensibilisirender Wirkung zu finden.

Hierbei wurden gleichzeitig die noch nicht untersuchten Farbstoffe wie (die in der Phtalsäure substituirten) Dichlor-, Tetrachlor-, Tetrabromfluoresceïn, sowie die Derivate des letzteren auf ihre sensibilisirende Wirkung geprüft.

Ich machte folgende Versuche:

Bromsilbergelatineplatten mit geringem Jodsilbergehalt wurden eine Minute lang in folgender Lösung gebadet:

25 ccm Lösung von Farbstoff in Wasser (1:1000),

2 ccm Ammoniak (specifisches Gewicht 0,94),

75 ccm destillirtes Wasser,

und darauf getrocknet.

Man erhält so mit den Alkalisalzen (ich benutzte Ammoniaksalze) der Eosinfarbstoffe gefärbte Platten.

Wie H. W. Vogel nachwies⁴⁾, ist bei den mit den Silber-salzen der Eosinfarbstoffe gefärbten Platten die Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen im Verhältniss zur

1) Eder, Photographische Correspondenz. 1884. p. 95.

2) H. W. Vogel, Ber. der deutsch. chem. Ges. 17. p. 1202. 1884.

3) Es kommt z. B. unter dem Namen Erythrosin ein sehr verschiedenartiges Product in den Handel, nämlich Dijodfluoresceïn, ein Gemisch verschieden hoch jodirter Fluoresceïne, Tetrajodfluoresceïn, Tetrachlortetrajodfluoresceïn, Gemische von Tetrachlortetrajodfluoresceïn mit Tetrabromfluoresceïn etc.

4) H. W. Vogel, Photograph. Mittheilungen. 21. p. 51. 1884.

Blauempfindlichkeit eine bedeutend grössere als bei den mit Alkalisalzen der Eosinfarbstoffe gefärbten Platten. Dieses Verhalten beruht nach H. W. Vogel darauf, dass die Alkalisalze der Eosine nur als optische Sensibilisatoren, die Silbersalze dagegen gleichzeitig auch als chemische Sensibilisatoren wirken. „Chemische Sensibilisatoren“ nennt H. W. Vogel Körper, welche Chlor, Brom und Jod binden und dadurch die Zersetzung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers im Licht erleichtern. Die wesentlich günstigere Wirkung der Silbersalze der Eosine¹⁾ dürfte aus Nachstehendem wohl zweifellos erwiesen sein.

Um mit den Silbersalzen der Eosinfarbstoffe gefärbte Platten herzustellen, badete ich Bromsilbergelatineplatten mit schwachem Jodsilbergehalt eine Minute lang in folgender Lösung:

25 ccm Lösung von Farbstoff in Wasser (1:1000),
0,5 ccm Silbernitratlösung (1:20 Wasser),
2 ccm Ammoniak (specifisches Gewicht 0,94),
75 ccm destillirtes Wasser.

Der bei Zusatz des Silbernitrats entstehende Niederschlag der Silberverbindung des betreffenden Farbstoffs löst sich bei Zusatz des Ammoniaks leicht wieder auf. Diese von H. W. Vogel und J. B. Obernetter angegebene Methode zur Herstellung von Eosinsilberplatten ist die einfachste und gibt sehr gute Resultate. Der Ueberschuss von Silbernitrat, der in obiger Vorschrift enthalten ist, hat den Zweck, die in den photographischen Platten stets enthaltenen Spuren von Bromsalzen, die auf Eosinsilber zersetzend einwirken, zu binden; ausserdem wirkt derselbe sehr günstig auf die Gesammt- und Farbenempfindlichkeit der Platten.

Von anderer Seite wurde vorgeschlagen, das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte Eosinsilber auszuwaschen und erst dann unter Zusatz von Silbernitrat in Ammoniak zu lösen. Es hat das aber vor dem oben beschriebenen Verfahren gar keinen Vortheil, da die geringen Mengen von Ammonium-, resp. Natrium- oder Kaliumnitrat, die durch Wechselzersetzung mit Silbernitrat entstehen, in keiner

1) Die bessere Wirkung der Silbersalze ist vielfach bestritten worden.

Weise schädlich auf die photographischen Platten einwirken.

Zu den Spectralaufnahmen wurde der schon oben erwähnte grosse Spectrograph benutzt. Die Prismen desselben sind aus fast farblosem Glase und haben daher eine grosse Durchlässigkeit auch für blaues, violettes und ultraviolette Licht. Sämmtliche Aufnahmen wurden in der Zeit von 11 bis 1 Uhr an zwei aufeinander folgenden Tagen gemacht. Die Zeit von 11—1 Uhr wurde deshalb genommen, weil zu dieser das Sonnenlicht ziemlich constante Intensität und Zusammensetzung hat, während zu anderen Zeiten die Intensität und Zusammensetzung des Lichts sich fortwährend verändert. So ist z. B. in den Nachmittagsstunden der gelbe und rothe Theil des Spectrums im Verhältniss zum blauen Theil bedeutend heller als in den Mittagsstunden.

Es wurden stets auf derselben Platte acht Aufnahmen mit wachsender Expositionszeit und zwar 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 Sec., gemacht. Die verschieden langen Expositionen erlauben einen Vergleich der Stärke der Wirkung verschiedener Spectralfarben. Ist z. B. die Schwärzung im Blau bei einer Expositionszeit von 5 Sec. ebenso stark als die Schwärzung im Gelb bei einer Exposition von 1 Sec., so kann man annehmen, dass die Platte für Gelb 5mal empfindlicher ist als für Blau.

Die Entwicklung wurde mit Hydrochinon unter Zusatz von etwas Bromkalium vorgenommen.

Die gewonnenen Resultate stelle ich in nachstehender Tabelle zusammen.¹⁾ Aus derselben ergibt sich folgendes. Sämmtliche Eosinfarbstoffe wirken als Sensibilisatoren. Die im Phtalsäurerest halogen substituirten Fluoresceine sensibilisiren weniger gut als die in den Resorcinresten substituirten.

Die im Phtalsäurerest und in den Resorcinresten substituirten Fluoresceine sensibilisiren schlechter als die nur in den Resorcinresten substituirten Fluoresceine, aber besser als die nur im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceine.

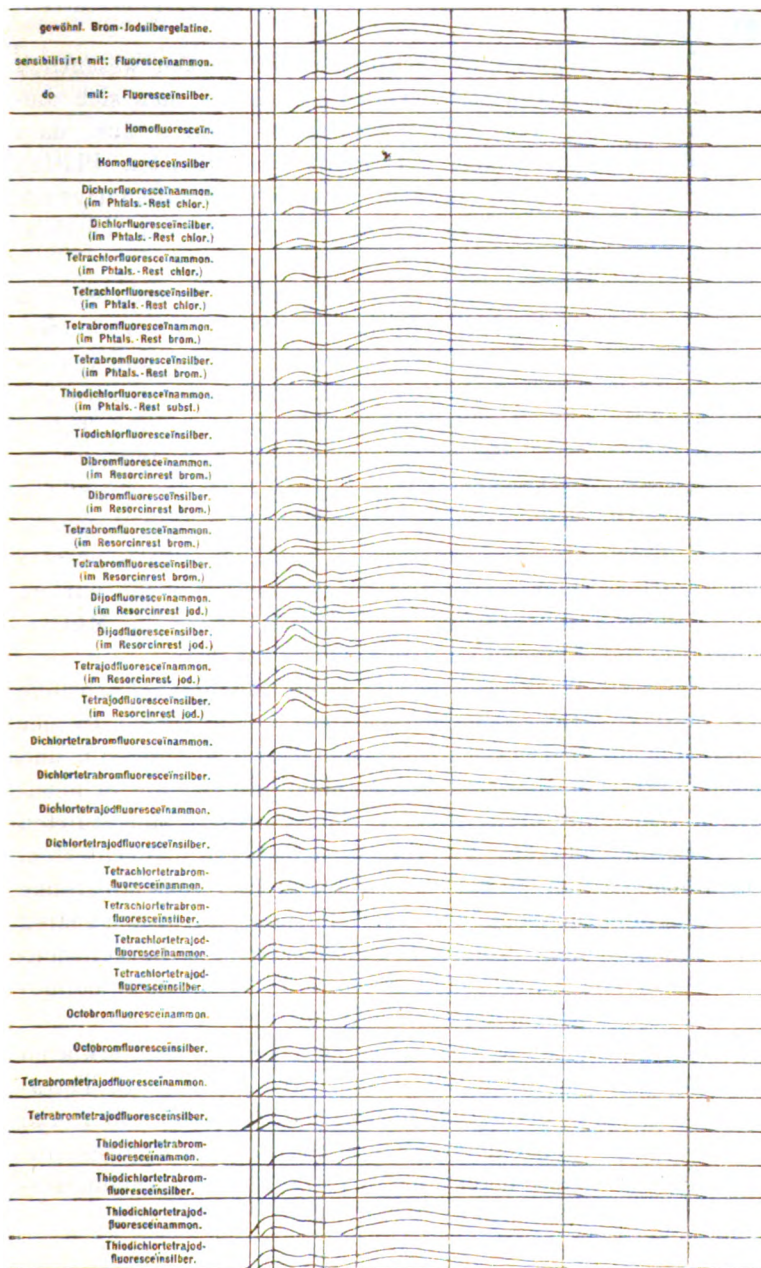
1) Siehe auch die Curventafel p. 469.

Namen der Sensibilisatoren	Ungefähre ¹⁾ Lage des Sensibilisa- tions-Maxi- mums auf λ	Sensibili- sierende Wir- kung zuerst erkennbar bei einer Exposition von	Verhältnisse d. Blau- empfindlichkeit (zw. G u. F) z. Empfindl. der sensibilisierten Stelle. Ausgedrückt durch Expositions- zeiten, welche gleiche Schwärzung hervor- bringen
Fluoresceinammonium ²⁾	522	15 Sec.	1 : 30
Fluoresceinsilber	526	1	1 : 5
Homofluoresceinammonium	532	15	1 : 25
Homofluoresceinsilber	532	1	1 : 2
Dichlorfluoresceinammonium (i. Phtalsäurerest chlor.) }	544	10	1 : 30
Dichlorfluoresceinsilber	544	2	1 : 15
Tetrachlorfluoresceinammonium (i. Phtalsäurerest chlor.) }	544	5	1 : 25
Tetrachlorfluoresceinsilber	544	1	1 : 5
Tetrabromfluoresceinammonium (i. Phtalsäurerest brom.) }	544	5	1 : 25
Tetrabromfluoresceinsilber	544	1	1 : 5
Thiodichlorfluorescein	560	10	1 : 25
Thiodichlorfluoresceinsilber	560	5	1 : 10
Dibromfluoresceinammonium	544	2	1 : 10
Dibromfluoresceinsilber (i. Phtalsäurerest brom.) }	544	1	1 : 2
Tetrabromfluoresceinammonium (i. Resorcin brom.) }	548	1	1 : 5
Tetrabromfluoresceinsilber	548	1	1 : 1
Dijodfluoresceinammonium (i. Resorcin jod.) }	550	1	1 : 1
Dijodfluoresceinsilber	550	1	5 : 1
Tetrajodfluoresceinammon. (i. Resorcin jod.) }	560	1	2 : 1
Tetrajodfluoresceinsilber	560	1	5 : 1
Dichlortetrabromfluoresceinammonium	565	5	1 : 20
Dichlortetrajodfluoresceinsilber	565	1	1 : 2
Dichlortetrajodfluoresceinammonium	578	1	1 : 2
Dichlortetrajodfluoresceinsilber	578	1	1 : 1
Tetrachlortetrabromfluoresceinammon. Tetrachlortetrajodfluoresceinsilber	568	2	1 : 10
Tetrachlortetrajodfluoresceinsilber	568	1	1 : 5
Tetrachlortetrajodfluoresceinammon.	589	1	1 : 5
Tetrachlortetrajodfluoresceinsilber	589	1	1 : 2
Octobromfluoresceinammonium	568	2	1 : 10
Octobromfluoresceinsilber	568	1	1 : 5
Tetrabromtetrajodfluoresceinammon.	589	1	1 : 5
Tetrabromtetrajodfluoresceinsilber	589	1	1 : 2
Thiodichlortetrabromfluoresceinamm.	565	2	1 : 5
Thiodichlortetrabromfluoresceinsilber	565	1	1 : 2
Thiodichlortetrajodfluorammonium	595	1	1 : 5
„ „ silber	595	1	1 : 2

1) Bei der sehr grossen Breite der Sensibilisationsstreifen ist eine genaue Bestimmung der Lage des Maximums nicht möglich.

2) Die verschiedenen Alkalisalze der Eosinfarbstoffe haben dieselbe Wirkung.

Tafel zur Veranschaulichung der sensibilisirenden Wirkung der Eosinfarbstoffe
(bei kurzer und langer Exposition).



Alle jodirten Fluoresceine sensibilisiren bedeutend besser als die analog zusammengesetzten chlorirten, resp. bromirten Fluoresceine.

Die Silbersalze aller Eosinfarbstoffe wirken wesentlich besser, als die Alkalisalze derselben, auch zeichnen sich dieselben von den Alkalisalzen besonders dadurch aus, dass sich die Empfindlichkeit der^d damit sensibilisirten Platten weiter ins Roth hinein erstreckt. Ferner ist die Blauempfindlichkeit im Verhältniss zu der Empfindlichkeit der sensibilisirten Stelle eine geringere.

Die besten Sensibilisatoren unter allen Eosinfarbstoffen sind Tetrajodfluorescein (Erythrosin) und Dijodfluorescein; weniger gut wirken die in den Resorcinresten jodirten und ausserdem im Phtalsäurerest chlorirten, bromirten oder geschwefelten Fluoresceine wie Dichlortetrajodfluorescein und Tetrabromtetrajodfluorescein, sowie Thiodichlortetrajodfluorescein.

Bedeutend schlechter wirken die in den Resorcinresten bromirten Fluoresceine, noch schlechter die in den Resorcinresten bromirten und ausserdem auch im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceine und am schlechtesten die nur im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceine, sowie die Muttersubstanz, das Fluorescein selbst.

Nach H. W. Vogel sensibilisiren diejenigen Farbstoffe am besten, welche am lichtempfindlichsten sind. In der That sind die besten Sensibilisatoren Tetrajodfluorescein und Dijodfluorescein auch am lichtempfindlichsten, die schlechtesten Sensibilisatoren, die im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceine und das Fluorescein selbst am lichtechtesten. Auffallend ist nun die ganz wesentlich grösser sensibilisirende Wirkung und Lichtempfindlichkeit der jodirten vor den analog zusammengesetzten bromirten Fluoresceinen, z. B. Tetrajodfluorescein und Tetrabromfluorescein, Tetrachlortetrajodfluorescein und Tetrachlortetrabromfluorescein.

Ich glaube diese Thatsache folgendermaassen erklären zu können: Sämmtliche nur Chlor oder Brom (z. B. Tetrachlorfluorescein, Tetrabromfluorescein) oder auch Chlor und Brom gemeinschaftlich enthaltende Derivate des Fluoresceins (z. B. Dichlortetrabromfluorescein, Tetrachlortetrabromfluorescein) fluoresciren stark.

Dagegen fluoresciren alle nur Jod, oder Chlor und Jod, oder Brom und Jod gemeinschaftlich enthaltende Derivate des Fluoresceins (Dijod-, Tetrajod-, Tetrachlortetrajod-, Tetrabromtetrajodfluorescein) entweder gar nicht oder kaum merkbar.

Die von einem Körper absorbirten Strahlen können bekanntlich umgesetzt werden in Fluorescenz, Phosphorescenz, Wärme und chemische Wirkung. Bei den fluorescirenden Eosinfarbstoffen wird also ein grosser Theil des absorbirten Lichtes zur Fluorescenzzeugung in Anspruch genommen; bei den nicht fluorescirenden Eosinfarbstoffen dagegen kann alles absorbirte Licht in chemische Wirkung oder Wärme umgesetzt werden.

In der That sind die am stärksten fluorescirenden Eosinfarbstoffe die schlechtesten Sensibilisatoren.

In nachstehender Reihe ist eine Anzahl fluorescirender Eosinfarbstoffe nach der Stärke ihrer Fluorescenz zusammengestellt (der am stärksten fluorescirende Farbstoff voran):

Fluorescenz gleich stark {	Fluorescein,	} im Phtalsäurerest substituirt,
	Dichlorfluorescein	
	Tetrachlorfluorescein	
	Tetrabromfluorescein	
	Dibromfluorescein, in den Resorcinresten bromirt, Tetrabromfluorescein, in den Resorcinresten subst.	

Vergleicht man diese Reihe mit den Angaben über die sensibilisirende Wirkung der Eosinfarbstoffe (siehe Tabelle p. 468), so findet man, dass die sensibilisirende Kraft der Eosinfarbstoffe mit Abnahme der Fluorescenz wächst.

Gleiches Verhalten beobachtete ich bei dem dem Fluorescein verwandten Homofluorescein. Auch hier fluoresciren die Halogenderivate weniger stark als die Muttersubstanz und sensibilisiren dementsprechend kräftiger.

Resultate.

1) Die von Krüss zuerst bei halogensubstituirten Phtaleinen beobachtete Proportionalität der Verschiebungen der Absorptionsstreifen und der Zahl der substituirten Atome bildet nicht die Regel, sondern die Ausnahme.

2) Die Verschiebung der Absorptionsstreifen der Eosin-

farbstoffe hängt nicht nur von der Zahl der substituirten Atome, sondern auch von ihrerer Stellung ab.

3) Die Verschiebungen sind demnach bei den Eosin-farbstoffen verschieden, je nachdem das substituierende Element in den Phtalsäurerest oder in die Resorcinreste des Fluoresceins eintritt (bei Beobachtung der wässrigen Lösung). Ferner spielt die Stellung des substituierenden Elementes im Phtalsäurerest eine erhebliche Rolle. Von Einfluss ist ferner das Lösungsmittel.

4) Das Verbleichen der Eosinfarbstoffe am Licht beruht auf einem durch das Licht beförderten Reductions-process.

5) Die sensibilisirende Kraft der Eosinfarbstoffe hängt wesentlich ab:

a) von der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe, je unechter derselbe ist, um so kräftiger ist dieselbe,

b) von der Umsetzung der Lichtstrahlen in andere Wirkungen. Je mehr lebendige Kraft derselben zur Erzeugung anderer als chemischer Action verbraucht wird, desto geringer ist die letztere.

Organ. und photochem.-spectralanalyt. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin, Juni 1890.

II. *Berechnung von Mischfarben;* *von E. Lommel.*

(Aus den Abhandl. der k. bayer. Acad. d. Wiss. II. Cl. 17. Bd. III. Abth.
mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bis in die neueste Zeit hat man, um den Farbenton einer Mischung beliebig gegebener einfacher Farben zu berechnen, sich der Newton'schen Regel bedient. Diese Regel besteht bekanntlich in Folgendem. Der Umfang eines Kreises vom Radius 1 wird in sieben Theile getheilt, welche den Zahlen $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{18}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{18}$, $\frac{1}{9}$ proportional sind, und in dieser Reihenfolge den sieben Hauptfarben Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett des prismatischen Spectrums entsprechen, mit allen ihren Uebergängen vom Roth bis zum Violett. Man sucht sodann für jeden dieser sieben Kreisbogen den Schwerpunkt, und denkt sich in demselben das Gewicht des zugehörigen Bogens angebracht. Der gemeinschaftliche Schwerpunkt aller Bogen oder des ganzen Kreisumfangs ist der Mittelpunkt des Kreises, und diesem Punkt entspricht als Mischfarbe aller Spectralfarben das reine Weiss. Sind die einfachen Farben in anderen Verhältnissen gemischt als im weissen Sonnenlicht, so hat man die Gewichte in den einzelnen Schwerpunkten mit den zugehörigen Verhältnisszahlen zu multipliciren. Sucht man jetzt den gemeinschaftlichen Schwerpunkt, so wird er im allgemeinen nicht in das Centrum des Kreises fallen, sondern excentrisch in einer Entfernung r vom Mittelpunkte liegen. Die Mischung hat alsdann den Farbenton, welchen der Radius, der durch diesen Schwerpunkt geht, auf dem Kreisumfange angibt, und die gesuchte Mischfarbe ist äquivalent der Mischung aus einer Menge r der entsprechenden homogenen Spectralfarbe und aus einer Menge $1 - r$ von Weiss. Die Zahl r gibt sonach den Sättigungsgrad der Mischfarbe an.

Wenn nun auch die Eintheilung des Newton'schen Farbenkreises aus einer nicht haltbaren Vergleichung der

Farbenreihe des Spectrums mit der musikalischen (phrygischen) Tonleiter entsprungen ist, so gibt dieses Verfahren doch gute Resultate, und war lange Zeit das einzige Hilfsmittel, um Mischfarben durch Rechnung zu bestimmen. Biot¹⁾, Fresnel²⁾, Abria³⁾, Jamin⁴⁾ u. A. haben dasselbe mit Erfolg hierzu angewendet. Jedenfalls sind die Voraussetzungen, auf welchen das Newton'sche Verfahren beruht, nämlich dass jede Mischfarbe als eine Mischung einer gesättigten Farbe mit Weiss angesehen, und dass diese Farbe durch eine Schwerpunktsconstruction gefunden werden könne, theoretisch nicht anfechtbar, wie Grassmann⁵⁾ gezeigt hat, und die aus diesen Voraussetzungen gezogenen Folgerungen stehen mit den Thatsachen im Einklange.

In neuerer Zeit hat Maxwell⁶⁾ im Anschluss an die Young'sche Vorstellung von nur drei physiologischen Grundempfindungen, vermöge welcher jede einfache oder zusammengesetzte Farbe durch eine lineare Function dreier Grundfarben ausgedrückt werden kann, durch Versuche die Coëfficienten bestimmt, mit welchen man die Quantitäten der Grundfarben multipliciren muss, um die verschiedenen einfachen Farben zu erhalten. In der Farbentafel nehmen die von Maxwell gewählten drei Grundfarben, nämlich Roth von der Wellenlänge 630 Milliontel-Millimeter, Grün 528 und Blau 457 die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks ein, und der Ort einer jeden Farbe wird gefunden als Schwerpunkt dreier in den Eckpunkten des Farbendreiecks angebrachter Gewichte, deren Grösse proportional ist den relativen Mengen der drei Grundfarben, welche nöthig sind, um diese Farbe hervorzubringen. Der Ort des reinen Weiss ist der Schwerpunkt, der sich ergibt, wenn man die Ecken des Drei-

1) Biot, *Traité de Physique*, 4. p. 68. 1816.

2) Fresnel, namentlich in seinem *Mémoire sur le calcul des teintes des lames cristallisées*, *Oeuvres*, 1. p. 609. 1821.

3) Abria, *Sur la diffraction de la lumière*, *Journal de Math. de Liouville*, 4. p. 248. 1838.

4) Jamin, *Mémoire sur la couleur des métaux*, *Ann. de chim. et de Phys.* (3) 22. p. 322. 1848.

5) Grassmann, *Pogg. Ann.* 89. p. 69. 1853.

6) Maxwell, *Phil. Trans. L. R. S.* p. 57. 1860.

ecks mit Gewichten im Verhältniss von 3,973 — 6,520 — 6,460 belastet.

Auf Grund der Maxwell'schen Daten hat in neuester Zeit Lord Rayleigh¹⁾ die Farben dünner Blättchen berechnet. Es geschah dies mit Hülfe umfangreicher Zahlentabellen, und da eine grosse Anzahl von Punkten bestimmt werden muss, so nahmen die Rechnungen eine grosse Ausdehnung an.

Bei diesen Methoden ist das Resultat der Rechnung, welches den Ort der Mischfarbe in der Farbentafel angibt, ein rein numerisches. Weder das eine noch das andere Verfahren ist fähig, einen analytischen Ausdruck zu liefern, der z. B. für die Farben dünner Blättchen oder diejenigen der Beugungsfransen das Gesetz der Farbenfolge als Function der Dicke des Blättchens oder des Beugungswinkels angäbe.

Das mir öfters fühlbar gewordene Bedürfniss, die Reihe der mannigfaltigen Mischfarben, welche die mit weissem Lichte hervorgebrachten Interferenzerscheinungen zeigen, in eine übersichtliche Formel zusammengefasst zu sehen, gab Veranlassung zu vorliegender Arbeit. Die Aufgabe, die wir uns stellen, ist hiernach die folgende: Wenn für irgend eine Lichterscheinung der Intensitätsausdruck für jede homogene Farbe als Function der Wellenlänge gegeben ist, aus diesem Ausdruck Formeln herzuleiten, welche bei Anwendung einer weissen Lichtquelle die Wellenlänge des Farbentons der Mischfarbe, deren Sättigungsverhältniss und Helligkeit darstellen, als Functionen derjenigen Veränderlichen, die in jedem Falle die Verschiedenheit der Farbenmischung bedingen.

Als Begrenzung der Farbentafel behalten wir die Newton'sche Kreislinie bei, und denken uns längs ihres Umfangs das „ideale Spectrum“ Listing's²⁾ aufgetragen, in welchem die Farben nach den Differenzen ihrer Schwingungszahlen angeordnet sind. Auch von Bezold³⁾ ist in seiner Abhand-

1) Lord Rayleigh, Trans. of the Royal Soc. of Edinburgh, 33. Part I. p. 157. 1886.

2) Listing, Pogg. Ann. 131. p. 564. 1867.

3) v. Bezold, Pogg. Ann. 150. p. 241. 1873.

lung: „Ueber das Gesetz der Farbenmischung und die physiologischen Grundfarben“ zu dieser Eintheilung der Farbetafel gelangt, welche bei grosser Einfachheit eine gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen darbietet.

Bezeichnet man nun mit φ die von irgend einem Anfangspunkte gezählte Bogenlänge dieses Farbenkreises, so besteht zwischen der Wellenlänge λ und der ihr anzuweisenden Stelle auf dem Kreisumfang die Beziehung:

$$\frac{1}{\lambda} = a + \frac{b}{2\pi} \varphi,$$

wo a und b noch zu bestimmende Constante sind.

Sind auf diese Weise die homogenen Farben des Spectrums, mit den Intensitätsverhältnissen, mit welchen sie für jede Schwingungszahl im Sonnenlicht vertreten sind, längs des Kreisumfanges aufgetragen, so betrachten wir diesen als ringsum gleichmässig belastet. Alsdann fällt der Schwerpunkt sämmtlicher Farben in den Mittelpunkt des Kreises, welcher sonach den Ort des Weiss darstellt; auf jedem Radius des Kreises herrscht die Farbe, welche dem Punkte des Umfanges zugehört, nach welchem der Radius gezogen ist, und zwar um so gesättigter, je mehr man sich auf dem Radius vom Mittelpunkt nach aussen gehend dem Umfange nähert.

Nehmen wir die Intensität des Weiss im Mittelpunkt als Einheit der Lichtstärke an, so ist, wenn auch der Radius des Kreises gleich 1 gesetzt wird, die Lichtstärke für die Einheit der Bogenlänge $1/2\pi$, und $d\varphi/2\pi$ für ein Bogenelement $d\varphi$.

Gemäss dieser Annahmen über Vertheilung und Intensität der Farben müssen je zwei homogene Farben, welche an den Endpunkten eines Durchmessers liegen, zueinander complementär sein, da ihr Schwerpunkt in den Mittelpunkt des Kreises fällt.

Kennt man daher aus der Erfahrung die Wellenlängen zweier complementärer homogener Farben, so ist hierdurch die Constante b in obigem Ausdruck bestimmt.

Bezeichnen wir nämlich mit λ_1 und λ_2 die Wellenlängen zweier complementärer einfacher Farben, so muss:

$$\frac{1}{\lambda_1} = a + \frac{b}{2\pi} \varphi, \quad \frac{1}{\lambda_2} = a + \frac{b}{2\pi} (\varphi + \pi).$$

und sonach:

$$\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} = \frac{b}{2}$$

sein. Bei der angenommenen Maasseinheit für die Lichtmengen verschiedenfarbigen Lichtes, nach welcher solche Mengen, welche gemischt Weiss geben, als gleich angesehen werden, würde also für complementäre homogene Farbenpaare das einfache Gesetz gelten, dass die Differenz ihrer Schwingungszahlen constant ist.

Zur numerischen Bestimmung der Constanten b wählen wir zwei complementäre einfache Farben, welche unserem Auge beim Betrachten des Spectrums nahezu gleich hell erscheinen, und zwar wählen wir aus den Beobachtungen von Helmholtz¹⁾ das Roth $\lambda = 656,2$ und das Blaugrün $\lambda = 492,1$, und finden hieraus:

$$b = 0,001\,016\,36, \quad \log b = 7,007\,0490 - 10.$$

Die Constante a , von deren Wahl die Lage des Anfangspunktes der Bogenzählung auf dem Kreisumfange abhängt, wird in der Folge ebenfalls aus Beobachtungsdaten bestimmt werden.

Bei der angenommenen Farbenvertheilung müssen ferner je drei, vier, fünf u. s. f. einfache Farben, welche in den Eckpunkten eines dem Kreise eingeschriebenen regelmässigen Drei-, Vier-, Fünfecks u. s. f. liegen, zusammen Weiss geben.

Ist nun irgend ein Intensitätsausdruck, z. B. für eine Interferenzerscheinung, als Function $f(1/\lambda)$ der Wellenlänge oder der Schwingungszahl gegeben, so hat man, um die drei Merkmale Farbenton, Sättigung und Lichtstärke der Mischfarbe zu finden, die Mittelkraft und deren Angriffspunkt für die rings am Kreisumfang angreifenden parallelen Kräfte:

$$\frac{1}{2\pi} f\left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right) \cdot d\varphi$$

zu bestimmen. Die Mittelkraft M oder die Lichtstärke der Mischung ergibt sich, wenn man vorstehenden Ausdruck über den ganzen Kreisumfang (von 0 bis 2π) integrirt:

1) Helmholtz, Handb. der physiolog. Optik, p. 277. Leipzig, 1867.

$$M = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right) \cdot d\varphi,$$

und die Coordinaten x und y ihres Angriffspunktes (Schwerpunktes) ergeben sich aus den Formeln:

$$Mx = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right) \cos \varphi d\varphi,$$

$$My = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right) \sin \varphi d\varphi.$$

Der Winkel φ des Radius, auf welchem dieser Punkt liegt, mit dem Anfangsradius, oder das Azimuth des Farbentons der Mischung wird alsdann bestimmt durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x} = \frac{\int_0^{2\pi} f\left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right) \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} f\left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right) \cos \varphi d\varphi},$$

wodurch vermöge der Beziehung:

$$\frac{1}{\lambda} = a + \frac{b}{2\pi} \varphi$$

auch sofort die Wellenlänge dieses Farbentons bekannt ist. Die Strecke r endlich, um welche der Schwerpunkt von dem Centrum des Kreises absteht, oder das Sättigungsverhältniss wird gegeben durch:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{x}{\cos \varphi} = \frac{y}{\sin \varphi}.$$

Als nächstliegendes Beispiel mögen die Farben dünner Krystallblättchen dienen. Der Intensitätsausdruck ist in diesem Falle bei gekreuzten Polarisationssebenen, wenn von der Dispersion abgesehen wird:

$$\sin \frac{2\pi d}{\lambda}$$

und bei parallelen Polarisationssebenen:

$$\cos \frac{2\pi d}{\lambda},$$

wenn unter d die Dicke der Luftschicht verstanden wird, welche der durch den Krystall hervorgebrachten Verzögerung entspricht. Dieselben Ausdrücke gelten übrigens angenähert auch für die Farben dünner isotroper Blättchen resp. im reflectirten und im durchgelassenen Licht, also für die Newton'schen Farbenringe.

Im ersten Falle hat man:

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right) \cdot d\varphi \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(1 - \cos 2\pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right) \right) d\varphi \\ &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sin 2\pi d (a+b) - \sin 2\pi da}{2\pi bd} \right), \end{aligned}$$

oder: $M = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \pi d (2a+b) \frac{\sin \pi bd}{\pi bd} \right).$

Es ist ferner:

$$\begin{aligned} Mx &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right) \cdot \cos \varphi \cdot d\varphi \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left(\cos \varphi - \cos 2\pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right) \cdot \cos \varphi \right) d\varphi \\ &= -\frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} [\cos(2\pi da - (1-bd)\varphi) + \cos(2\pi da + (1+bd)\varphi)] d\varphi \\ &= \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\sin(2\pi d(a+b)-2\pi) - \sin 2\pi da}{1-bd} - \frac{\sin(2\pi d(a+b)+2\pi) - \sin 2\pi da}{1+bd} \right) \\ &= \frac{1}{8\pi} (\sin 2\pi d(a+b) - \sin 2\pi da) \left(\frac{1}{1-bd} - \frac{1}{1+bd} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \cos \pi d (2a+b) \sin \pi bd \cdot \frac{bd}{1-b^2 d^2}. \end{aligned}$$

Berechnet man in ähnlicher Weise My , so hat man schliesslich:

$$\begin{aligned} Mx &= \frac{1}{2\pi} \cos \pi d (2a+b) \sin \pi bd \cdot \frac{bd}{1-b^2 d^2}, \\ My &= -\frac{1}{2\pi} \sin \pi d (2a+b) \sin \pi bd \cdot \frac{1}{1-b^2 d^2}. \end{aligned}$$

Das Azimuth φ der Mischfarbe wird demnach gegeben durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{\operatorname{tg} \pi d (2a + b)}{bd}.$$

Für die complementäre Erscheinung bei parallelen Polarisations Ebenen hat man, wenn man die analogen Grössen mit Accenten bezeichnet, augenscheinlich:

$$\begin{aligned} M' &= 1 - M, & M'x' &= -Mr, & M'y' &= -My, \\ \operatorname{tg} \varphi' &= \operatorname{tg} \varphi, & \sin \varphi' &= -\sin \varphi, & \cos \varphi' &= -\cos \varphi. \end{aligned}$$

Durch diese Gleichungen und insbesondere durch die einfache Formel:

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{\operatorname{tg} \pi d (2a + b)}{bd}$$

ist nun das Gesetz der Farbenfolge ausgedrückt.

Fasst man zunächst den Fall gekreuzter Polarisations Ebenen in's Auge, so erkennt man, dass das Azimuth φ der Mischfarbe von einem Grenzwerthe φ_0 für $d=0$, der durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = - \pi \cdot \frac{2a + b}{b}$$

bestimmt wird, und in den vierten Quadranten des Farbenkreises fällt (da, wie wir später zeigen werden, $\cos \varphi_0$ positiv, $\sin \varphi_0$ negativ ist), bei wachsendem d abnimmt, und Null wird, wenn:

$$\pi d (2a + b) = 2\pi$$

geworden ist. Von hier an kehren die Farbentöne, abgesehen von Sättigung und Lichtstärke, in derselben Ordnung wieder und durchlaufen die ganze Farbenscala jedesmal, wenn $\pi d (2a + b)$ um 2π wächst, und jede solche Farbenreihe oder „Ordnung“ endigt mit dem nämlichen dem Azimuthe Null zugehörigen Farbenton. Bezeichnen wir den Werth von d , welcher der vorstehenden Gleichung genügt, mit 2δ , so tritt dieser Farbenton, mit welchem jede Farbenordnung schliesst und die folgende beginnt, ein für $d = 2\delta, 4\delta, 6\delta \dots$, und der complementäre im Azimuthe $\varphi = \pi$ wiederholt sich jedesmal, wenn $d = \delta, 3\delta, 5\delta \dots$ wird. Ebenso wiederholt sich die dem Azimuth $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ entsprechende Farbe bei $d = \frac{1}{2}\delta, \frac{3}{2}\delta, \frac{5}{2}\delta \dots$ und die zugehörige Ergänzungsfarbe im Azimuthe $\varphi = \frac{3}{2}\pi$, wenn $d = \frac{3}{2}\delta, \frac{7}{2}\delta, \frac{9}{2}\delta \dots$ wird.

Die Grösse 2δ ist hiernach diejenige Dicke der Luftschicht, mit welcher die Reihe der Farben erster Ordnung endigt und diejenige zweiter Ordnung beginnt. Diese Luftdicke ist aber aus der Erfahrung bekannt; sie beträgt $550,6 \mu\mu$, und ist gleich der Wellenlänge derjenigen Stelle im Spectrum, welche unserem Auge am hellsten erscheint.

Hierdurch ist aber die bisher unbestimmt gelassene Constante a ebenfalls gegeben, denn nach obiger Gleichung muss:

$$2a + b = \frac{1}{\delta} = \frac{1}{275,3} = 0,003\,632\,4$$

und demnach, da $b = 0,001\,016\,36$ bereits gefunden ist:

$$a = 0,001\,308\,0 \quad \text{sein.}$$

Nachdem nun in der Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda} = a + \frac{b}{2\pi} \varphi$$

die beiden Constanten:

$$a = 0,001\,308\,0, \quad b = 0,001\,016\,4$$

bekannt sind, ist es leicht, die Stellen anzugeben, welche die Fraunhofer'schen Linien auf dem Umfang des Farbenkreises einnehmen, indem man zu jeder Wellenlänge λ das zugehörige Azimuth φ berechnet. Man findet so:

	λ	φ		λ	φ
<i>A</i>	760,4	2° 31'	<i>E</i>	526,9	208° 57'
<i>a</i>	718,3	29 49	<i>b</i>	518,3	220 40
<i>B</i>	686,7	52 30	<i>F</i>	486,1	265 24
<i>C</i>	656,2	76 28	<i>G</i>	430,7	359° 3
<i>D</i>	589,6	137 28	<i>H</i>	396,8	360° + 69 20

Aus derselben Gleichung ergeben sich für die Hauptazimuthe:

$$\varphi = 0; \quad \frac{1}{2}\pi; \quad \pi; \quad \frac{3}{2}\pi; \quad 2\pi$$

der Reihe nach die Wellenlängen:

$$\lambda = 764,5; \quad 640,2; \quad 550,6; \quad 483,0; \quad 430,2.$$

Die Farbenreihe des Kreises beginnt, wie man sieht, bei $\varphi = 0$ mit dem äussersten Roth und endigt bei $\varphi = 360^\circ$ mit dem Anfang des Violett, und das Violett selbst legt sich, aus dem vierten in den ersten oder fünften Quadranten hinübergreifend, über den Anfang des Roth. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass in diesem den beiden Endfarben des Spectrums gemeinsamen Gebiete die purpurnen

Farbentöne Platz zu finden haben, welche zu den gegenüberliegenden grünen complementär sind. Ergibt sich bei Berechnung eines Farbgemisches ein in diese Region fallendes Azimuth, so ist diese Mischfarbe als Purpur zu bezeichnen.

Will man den Farbenkreis in Sektoren theilen, welche den Farbeindrücken auf unser Auge entsprechen, so dürfte die folgende Eintheilung die passendste sein, welche mit der von v. Bezold¹⁾ gewählten sowohl in der Benennung der Farben als auch in der Breite der zugehörigen Sektoren übereinstimmt.

	φ	λ
Purpurviolett . . .	0° — 20°	765—733; 430—420
Purpur	20 — 38	733—707; 420—411
Carmin	38 — 58	707—679; 411—402
Hochroth	58 — 80	679—652
Orange	80 — 108	652—620
Gelb	108 — 140	620—587
Gelbgrün	140 — 180	587—551
Grün	180 — 238	551—505
Blaugrün	238 — 278	505—478
Cyanblau	278 — 310	478—458
Ultramarin	310 — 338	448—442
Blauviolett	338 — 360	442—430

Den Purpurtönen (Purpurviolett, Purpur, Carmin), welchen in unserem Farbenkreis je zwei Wellenlängen (Roth und Violett) entsprechen, liegt das complementäre Grün diametral gegenüber. Statt der Newton'schen Bezeichnung „Indigo“ ist die Benennung „Ultramarin“ gewählt, nach dem Farbstoff, welcher den in dieser Region herrschenden Farbenton am richtigsten wiedergibt. Selbstverständlich können die angenommenen Farbgrenzen nicht als absolut feste angesehen werden, da die Farben allmählich in einander übergehen, und unser Urtheil namentlich an den Grenzen unsicher ist und ausserdem noch von der Helligkeit beeinflusst wird. Für eine bestimmte mittlere Helligkeit aber dürfte die Eintheilung angenähert richtig sein.

Führen wir in unsere Formeln die Grösse δ ein, d. i. die halbe Wellenlänge der hellsten Stelle des Spectrums, so lauten dieselben (für gekreuzte Polarisationsebenen):

$$M = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{\pi d}{\delta} \cdot \frac{\sin \pi b d}{\pi b d} \right),$$

1) v. Bezold, l. c. p. 241.

$$Mx = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{bd}{1-b^2d^2} \cdot \cos \frac{\pi d}{\delta} \sin \pi b d,$$

$$My = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{1-b^2d^2} \cdot \sin \frac{\pi d}{\delta} \sin \pi b d.$$

Die Coordinaten x und y entsprechen den Punkten einer Curve, die in ihrem Verlaufe auf der Farbentafel die Farbenfolge versinnlicht, indem ihr Radiusvector:

$$r = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\sin \pi b d}{1-b^2d^2} \cdot \frac{\sqrt{1 - (1-b^2d^2) \cos^2 \frac{\pi d}{\delta}}}{1 - \cos \frac{\pi d}{\delta} \cdot \frac{\sin \pi b d}{\pi b d}},$$

welcher vermöge der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{\operatorname{tg} \frac{\pi d}{\delta}}{b d}$$

als Function des Polarwinkels φ anzusehen ist, bei wachsender Dicke (d) der Luftschicht in rückläufiger Bewegung den Umkreis durchläuft, durch seine Richtung den Farbenton, durch seine Länge den Sättigungsgrad der Mischfarbe angibt, und für $d = 2\delta, 4\delta, 6\delta \dots$ im Azimuthe $\varphi = 0$ jedesmal die Grenze einer Farbenordnung überschreitet.

Für $d = (2n+1)/2 \cdot \delta$ ist stets $M = \frac{1}{2}$ und $x = 0$, das Azimuthe φ sonach $\frac{1}{2}\pi$ oder $\frac{3}{2}\pi$ je nachdem y positiv oder negativ ist. Da in diesem Falle wegen $M' = M$ auch $y' = -y$ und $r' = r$ ist, so sind hier die complementären Farbentöne bei gleicher Lichtstärke auch von gleicher Sättigung.

Wird die Dicke d oder der Gangunterschied unendlich klein, so verschwindet zwar die Lichtstärke M und wird Null für $d = 0$; die Farbe aber nähert sich einer bestimmten Grenze, und erreicht dieselbe, wie oben bereits erwähnt wurde, in dem Azimuthe:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = - \frac{\pi}{b d},$$

indem die Coordinaten und der Radiusvector für $d = 0$ die Grenzwerte:

$$x_0 = \frac{6b^2\delta^2}{\pi^2(b^2\delta^2+9)}, \quad y_0 = - \frac{6b\delta}{\pi(b^2\delta^2+9)}, \quad r_0 = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{6b\delta}{b^2\delta^2+9} \sqrt{\pi^2+b^2\delta^2}$$

annehmen. Von diesem Punkte, welcher, da x_0 positiv, y_0 negativ ist, im vierten Quadranten liegt, geht die Farbcurve aus.

Für die von uns angenommenen Werthe der Constanten b und δ ergibt sich:

$$x_0 = 0,015\,462, \quad y_0 = -0,173\,599, \quad r_0 = 0,174\,286, \\ \varphi_0 = 360^\circ - 84^\circ 54' 37''$$

und als Wellenlänge der Grenzfarbe:

$$\lambda_0 = 479,7 \text{ (Cyanblau),}$$

statt welcher jedoch, da die Lichtstärke $M=0$ ist, Schwarz gesehen wird.

Bei der complementären Erscheinung nähert sich mit verschwindendem d das Azimuth dem von dem vorigen um 180° verschiedenen Grenzwerth:

$$\varphi^0 = 180^\circ - 84^\circ 54' 37''$$

und der Farbenton dem complementären Orange von der Wellenlänge:

$$\lambda'_0 = 634,4,$$

welche Farbe jedoch ebenfalls nicht gesehen wird. Denn da jetzt $x' = 0$, $y' = 0$ und $M' = 1$ ist, so wird die Mischfarbe bei voller Lichtstärke reines Weiss, und die complementäre Farbencurve beginnt im Mittelpunkte des Kreises.

Wenn $\pi b d = 2\pi, 3\pi, 4\pi \dots$ oder $d = 2/b, 3/b, 4/b \dots$ wird, so verschwinden x und y gleichzeitig, und die Lichtstärken M und M' werden gleich $\frac{1}{2}$; die Curve geht alsdann in beiden Fällen durch den Mittelpunkt des Kreises oder durch Weiss.

Ist $b d = 1$ oder $d = 1/b$, so wird zwar ebenfalls $M = M' = \frac{1}{2}$, dagegen hat man jetzt, weil für $b d = 1$

$$\frac{\sin \pi b d}{1 - b^2 d^2} = \frac{\pi}{2} \text{ ist:}$$

$$x = \frac{1}{2} \cos \frac{\pi}{b\delta}, \quad y = -\frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{b\delta}, \quad r = \frac{1}{2}, \quad \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \frac{\pi}{b\delta} = \operatorname{tg} \varphi',$$

$$x' = -\frac{1}{2} \cos \frac{\pi}{b\delta}, \quad y' = \frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{b\delta}, \quad r' = \frac{1}{2}, \quad \varphi = 4\pi - \frac{\pi}{b\delta},$$

$$\varphi' = 5\pi - \frac{\pi}{b\delta}, \quad \lambda = \frac{2}{3b}, \quad \lambda' = \frac{1}{2b},$$

und numerisch, da:

$$\frac{\pi}{b\delta} = 11,22780 = 4\pi - 76^\circ 41' 40'' \text{ ist:}$$

$$\varphi = 76^\circ 41' 40'', \quad \lambda = 656 \text{ (Hochroth bei C)}$$

und für die complementäre Erscheinung:

$$\varphi' = 256^\circ 41' 40'', \quad \lambda' = 492 \text{ (Blaugrün).}$$

Mit unbegrenzt wachsender Dicke nähert sich die Lichtstärke dem Werthe $\frac{1}{2}$, mit immer kleiner werdenden Schwankungen ober- und unterhalb dieses Werthes, und der Farbenton nähert sich dem Weiss, da ersichtlich sowohl x und y mit zunehmendem d gegen Null rücken.

Die Geschwindigkeit, mit welcher bei gleichmässigem Anwachsen der Dicke d des Blättchens der Farbenton sich ändert, wird ausgedrückt durch den Differentialquotienten:

$$\frac{\delta \varphi}{\delta d} = -b \cdot \frac{\pi d \delta^{-1} - \frac{1}{2} \sin 2\pi d \delta^{-1}}{\sin^2 \pi d \delta^{-1} + b^2 d^2 \cos^2 \pi d \delta^{-1}}.$$

Hieraus ergibt sich in den Hauptazimuthen $\varphi = 0, \frac{1}{2}\pi, \pi, \frac{3}{2}\pi, 2\pi$

$$\text{für } d = (n+1)\delta: \quad \frac{\delta \varphi}{\delta d} = -\frac{\pi}{(n+1)b\delta^2},$$

$$\text{für } d = \frac{2n+1}{2}\delta: \quad \frac{\delta \varphi}{\delta d} = -\frac{2n+1}{2}b\pi,$$

und in Zahlen:

d	$\frac{\delta \varphi}{\delta d}$	d	$\frac{\delta \varphi}{\delta d}$
$\frac{1}{2}\delta$	-0,001 597	δ	-0,040 784
δ	0,004 790	2δ	0,020 392
$\frac{3}{2}\delta$	0,007 983	3δ	0,013 595
2δ	0,011 176	4δ	0,010 196
$\frac{5}{2}\delta$	0,014 369		

Man ersieht aus dieser kleinen Tabelle, dass in den niedrigeren Farbenordnungen der Farbenwechsel in den Azimuthen $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$ weit rascher erfolgt, als in den zwischen liegenden Azimuthen $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ und $\varphi = \frac{3}{2}\pi$, bei gleicher Zunahme von d ; d. h. das Purpurviolett und das hierzu complementäre Gelbgrün sind, in den niedrigeren Ordnungen, „empfindliche Farben“ oder „Uebergangsfarben“, welche bei geringer Aenderung des Gangunterschiedes sich am raschesten ändern. Die Maxima der Empfindlichkeit oder der Geschwindigkeit $\delta \varphi / \delta d$ fallen übrigens nicht genau mit den Hauptazimuthen $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$ zusammen: es tritt ein solches z. B. nicht genau bei $d = 2\delta$, sondern wenig davon abweichend bei $d = 2\delta - \frac{1}{15}\delta$ oder bei $\varphi = 7^\circ 12'$ im Purpurviolett ein, und beträgt daselbst:

$$\frac{\delta \varphi}{\delta d} = -0,020\,625.$$

Um unsere Theorie mit den Beobachtungen zu vergleichen, berechnen wir die Farbenscala, welche von Billet¹⁾ nach Beobachtungen von Brücke²⁾ zusammengestellt worden ist.

Die Rechnung nimmt dabei folgenden Gang. Aus der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\operatorname{tg} \pi d \delta^{-1}}{b d}$$

bestimmt sich sofort für jede gegebene Luftdicke d das Azimut φ , welches auf dem Farbenkreise (falls man nur noch die leicht ersichtlichen Vorzeichen von x und y berücksichtigt) die zugehörige Mischfarbe unmittelbar angibt. Will man daher bloß den Farbenton der Mischung finden, so genügt diese einzige Gleichung, welche eine fast mühelose Rechnung gestattet. Hiermit ist das anmuthige Farbenspiel der Seifenblasen in die knappe Formel eines einfachen Gesetzes gefasst.

Die der Mischfarbe zugehörige Wellenlänge ergibt sich alsdann aus der Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda} = a + \frac{b}{2\pi} \varphi.$$

Setzt man nun, behufs bequemer logarithmischer Rechnung:

$$\cos \frac{\pi d}{\delta} \cdot \frac{\sin \pi b d}{\pi b d} = \cos \psi,$$

so ist die Lichtstärke: $M = \sin^2 \frac{1}{2} \psi$

und der Sättigungsgrad r bestimmt sich mittels der Gleichung:

$$Mr = \frac{1}{2} \cdot \frac{b^2 d^2}{1 - b^2 d^2} \cdot \frac{\cos \psi}{\cos \varphi}.$$

Hierdurch sind aber auch die entsprechenden Grössen für die complementäre Erscheinung sofort gegeben; denn man hat:

$$\varphi' = \varphi \pm \pi, \quad \frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda} \pm \frac{b}{2},$$

$$M' = 1 - M = \cos^2 \frac{1}{2} \psi,$$

$$M'r' = Mr \quad \text{oder} \quad r' = r \operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \psi.$$

1) Billet, *Traité d'Optique* 1. p. 490. 1858.

2) Brücke, *Pogg. Ann.* 74. p. 582. 1848.

Die bei der Rechnung zu benutzenden Constanten sind, wie oben bereits angegeben:

$$a = 0,001\,308\,0, \quad b = 0,001\,016\,4, \quad \delta = 275,3.$$

Die Ergebnisse der Rechnung sind in der am Schlusse folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Ueberschriften „Anfang schwarz“ und „Anfang weiss“ entsprechen resp. der Erscheinung bei gekreuzten und bei parallelen Polarisations-ebenen, oder den Farbenringen mit schwarzer und mit weisser Mitte. Die Columnne d enthält die gemessenen Werthe der Luftdicke oder des Gangunterschiedes, wobei noch die Vielfachen der Grösse δ , die in der Anordnung der Farbenreihe eine so wichtige Rolle spielt, angegeben sind, die Columnnen „Farbe beobachtet“ enthalten die zugehörigen von Brücke¹⁾ beobachteten Farbtöne. Unter φ steht, für die erste Erscheinung, das berechnete Azimuth der Mischfarbe; das Azimuth φ' für die complementäre Erscheinung ist nicht angegeben, da es sich von φ stets um π unterscheidet und somit durch die Angabe von φ bereits bestimmt ist. Die Columnnen λ und λ' enthalten die berechneten Wellenlängen der Mischfarben. Die Lichtstärken M und M' und die Sättigungsverhältnisse r und r' sind in Procenten angegeben, d. i. auf 100 als Einheit bezogen. Die Rubriken „Farbe berechnet“ benennen die Farben nach ihrer Lage auf unserem Farbenkreise, ohne Rücksicht auf Lichtstärke und Sättigung, welche beiden Umstände noch mitberücksichtigt werden müssen, wenn der wirklich wahrgenommene Farbenton beurtheilt werden soll. So ist z. B. für $d = 0$ der Lichteindruck in Wirklichkeit nicht Grünblau (die oben berechnete Grenzfarbe), sondern Schwarz, weil die Lichtstärke $M = 0$ ist, und für die complementäre Erscheinung nicht Orange, sondern Weiss, weil die Sättigung $r = 0$ ist. Ebenso ist für $d = 234$ die

1) Von den Farbenbenennungen Billet's habe ich nur eine abgeändert, beziehungsweise nach Brücke's Beobachtungen richtig gestellt. In der Farbenreihe mit weissem Anfang ist nämlich bei $d = 259$ in der Billet'schen Tabelle „Rouge clair“ oder „Hellroth“ angegeben. Brücke hat aber an dieser Stelle nur dunkelrothe Farbtöne beobachtet. Dass letztere Angabe richtig ist, zeigt ein Blick in den Polarisationsapparat auf eine keilförmige Gypsplatte. Auch das darauffolgende „Carminroth“ ist sehr dunkel.

Mischfarbe ihrem Orte in der Farbentafel nach Grün, jedoch von geringer Sättigung ($r = 6$ Proc.) und grosser Lichtstärke ($M = 91$ Proc.). Die hierzu complementäre Farbe ist nach ihrer Lage im Farbenkreise Hochroth, jedoch von geringer Lichtstärke ($M' = 9,5$ Procent) und hohem Sättigungsgrad ($r' = 61$ Proc.). Die Rechnung stimmt sonach auch hier mit der Erfahrung vollkommen überein, denn das schwach-gesättigte lichtstarke Grün ist in der That „Grünlichweiss“, und das stark gesättigte lichtschwache Roth ist „Braun“, wie die Beobachtung fordert. Berücksichtigt man in dieser Weise zu jeder berechneten Farbe die zugehörige Intensität und Sättigung, so ergibt sich eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Insbesondere stimmen auch die von Brücke beobachteten Maxima der Lichtstärke mit den Maximis unseres Ausdruckes M genau überein. Derselbe findet nämlich die hellste Stelle in der ersten Farbenordnung (Anfang Schwarz) bei dem Uebergang des Weiss zum blassen Strohgelb, und die hellste Stelle der zweiten Ordnung beim Uebergang des Hellgrün zum Gelblichgrün.

In der Fig. 1 sind die beiden Farbencurven mit den Radienvectoren r und r' nach den Daten dieser Tabelle in den Farbenkreis eingezeichnet; diejenige für gekreuzte Polarisationsebenen ist ausgezogen, die complementäre für parallele Polarisationsebenen punktirt. Am Rande des Farbenkreises sind die Bezeichnungen der Farbensectoren nach v. Bezold und die Lagen der Fraunhofer'schen Linien angegeben. Die Azimuthe der zueinander complementären Grenzfarben Orange und Grünlich-Blau werden durch den punktirten Durchmesser angezeigt.

Auf diesem Durchmesser liegt, nahe der Grenze zwischen Blaigrün und Cyanblau, der oben bestimmte Punkt, von welchem die erstere Curve ausgeht, wenn der Gangunterschied von Null an zunimmt. Sie nähert sich von hier aus fast geradlinig dem Weiss, und geht auf der grünen Seite sehr nahe daran vorüber; das Weiss erster Ordnung erscheint in der That sehr schwach grünlich. Die Curve geht sodann mit rasch wachsender Sättigung durch Gelb, Orange und Roth und erreicht im Carmin den höchsten Sättigungsgrad,

worauf sie rasch durch Purpur und die erste Uebergangsfarbe hindurch das Ende der ersten Farbenordnung erreicht. In der zweiten Ordnung geht die Curve bald durch ein stark gesättigtes Blau, im Grün jedoch wird die Farbe wieder schlechter, das Grün zweiter Ordnung ist matt; dafür aber übertrifft das Gelb zweiter Ordnung dasjenige der ersten an Reinheit, wogegen die rothen Farbentöne hier hinter denjenigen der ersten Ordnung an Tiefe der Sättigung zurückbleiben. Die Curve gelangt sodann durch die zweite Uebergangsfarbe hindurch zum Ende der zweiten Farbenordnung.

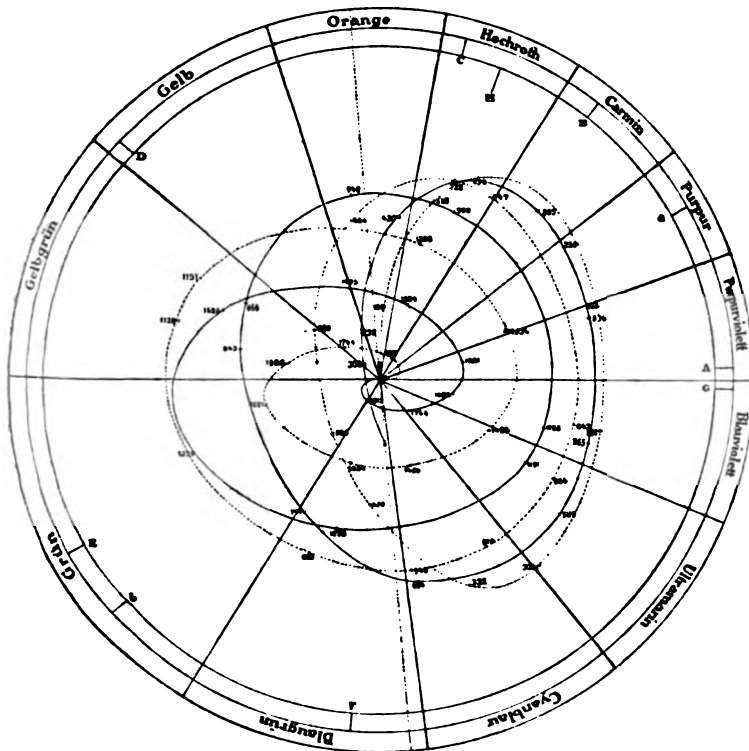


Fig. 1.

Das Blau der dritten Ordnung ist viel matter als dasjenige zweiter, die Farbe bessert sich schon im Blaugrün, und erreicht ihre höchste Reinheit im Grün, welches dem Grün zweiter Ordnung an Schönheit weit überlegen ist. Dagegen

ist das Gelb dritter Ordnung nicht so rein wie dasjenige erster und zweiter Ordnung; die Sättigung nimmt noch ab im Roth, wird aber im Purpur gegen Ende der Ordnung wieder etwas vollkommener. In der vierten Ordnung nähert sich die Curve, nachdem sie mit abnehmender Färbung Blau und Grün durchlaufen, rasch dem Weiss.

Die Curve gibt nur den Sättigungsgrad der Mischfarben an, nicht aber ihre Lichtstärke, auf welche doch, wie oben bereits gezeigt wurde, bei Beurtheilung des Farbentons ebenfalls Rücksicht zu nehmen ist. Man könnte sich, um das Diagramm nach dieser Richtung zu vervollständigen, die Intensität als dritte Coordinate in dem zugehörigen Curvenpunkte auf der Ebene der Farbentafel senkrecht errichtet denken, und dieselbe etwa durch Schattenconstruction in derselben Zeichnung ersichtlich machen, welche hierdurch freilich sehr verwickelt würde. Man kann aber auch die Lichtstärke M als zum Polarwinkel φ gehörigen Radiusvector auffassen, und den Gang der Intensität wie jenen der Sättigung durch eine in dem Farbenkreise verlaufende Curve veranschaulichen, wie dies in Fig. 2 geschehen ist, wo die ausgezogene Curve für die Lichtstärke bei gekreuzten, die punktirte bei parallelen Schwingungsebenen gilt.

Unter Mitberücksichtigung der Intensität ergibt sich z. B., dass das Roth erster Ordnung, obwohl gesättigter als das Roth der zweiten Ordnung, dennoch wegen seiner geringen Lichtstärke im Vergleich mit letzterem ziemlich unscheinbar sein muss. Blau und Gelb der zweiten Ordnung und Grün der dritten Ordnung vereinigen einen beträchtlichen Sättigungsgrad mit grosser Lichtstärke, und erscheinen daher als reine und glänzende Farben.

Die mit Weiss im Mittelpunkte des Kreises beginnende Farbencurve der complementären Erscheinung geht zuerst mit geringer Sättigung und grosser Lichtstärke durch die Grenzfarbe Orange rasch in Roth über; auch hier zeigt sich das Roth erster Ordnung gesättigter als dasjenige zweiter, und übertrifft hierin sogar noch das Roth der ersten Ordnung im vorigen Fall, bleibt jedoch wegen sehr geringer Lichtstärke an Glanz hinter dem Roth zweiter Ordnung zurück, welches bei etwas geringerer Reinheit hinreichende

Intensität besitzt. Das Blau zweiter Ordnung ist stark gesättigt, aber viel dunkler als das schöne Blau der dritten Ordnung, und das Grün letzterer Ordnung wetteifert an Lichtstärke und Reinheit mit dem Grün gleicher Ordnung im vorigen Fall. Durch Reinheit zeichnen sich noch aus Gelb und Orange der zweiten, und das Grün der vierten Ordnung, welches der entsprechenden Farbe der vorigen Reihe überlegen ist. Im Ganzen zeigt übrigens diese Farbenfolge einen ähnlichen Verlauf wie die vorige.

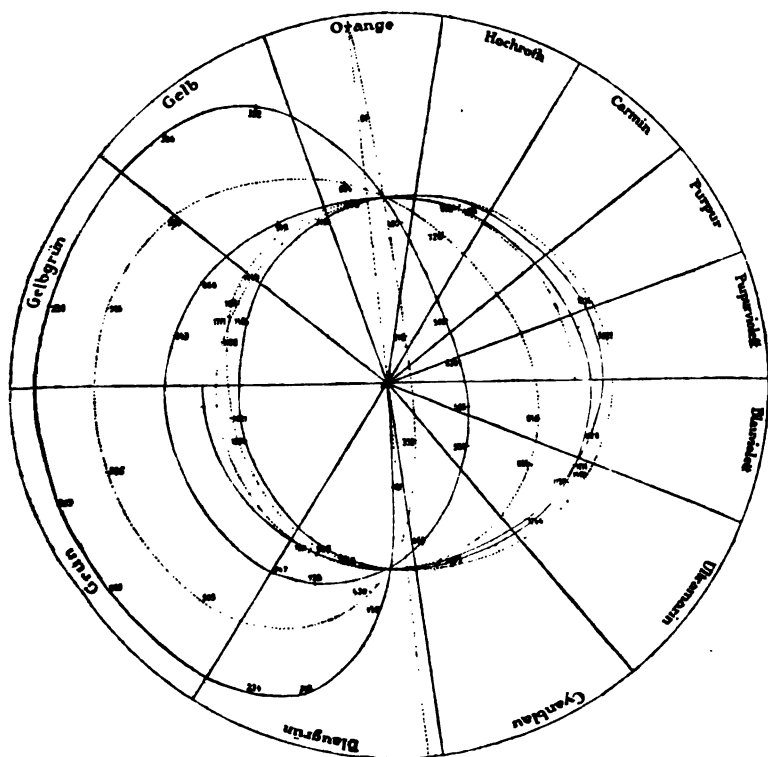


Fig. 2.

Bemerkenswerth sind noch die Durchschnittspunkte einer jeden der beiden Farbencurven, welche zeigen, dass man denselben Farbenton von gleicher Sättigung bei zwei verschiedenen Gangunterschieden erhalten kann. Bei der ersteren Curve gehört der erste Durchschnittspunkt, nahe der Grenze

zwischen Roth und Orange, der ersten und zweiten Farbenordnung an; ein Blick auf die Fig. 2 ergibt, dass diese Farbe in der zweiten Ordnung heller ist. Die zweite und dritte Ordnung zeigen zwei solche Durchschnittspunkte, den einen im Blau, den anderen im Gelbgrün, mit geringem Unterschied in der Helligkeit. Bei der zweiten Farbencurve liegt ein den beiden ersten Ordnungen gemeinsamer Punkt im Roth, mit grösserer Lichtstärke in der zweiten Ordnung. In der zweiten und dritten Ordnung finden sich zwei Durchschnittspunkte, im Blau, dunkler in der zweiten, hell in der dritten, und im Gelb, hell in der zweiten, dunkler in der dritten Ordnung; ferner gibt es noch zwei der zweiten und der vierten Ordnung gemeinschaftliche Punkte im Blaugrün und Gelbgrün, beide mit grösserer Lichtstärke in der zweiten Ordnung.

Derselbe Gang der Rechnung und Discussion findet Anwendung auf jede Lichterscheinung, für welche der Intensitätsausdruck als Function der Wellenlänge gegeben ist; nur werden die Integrationen nicht immer so einfach auszuführen sein, wie in dem mitgetheilten Beispiel der Farben dünner Blättchen. Für die Beugungserscheinung eines engen Spaltes z. B. hat man:

$$f\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{\sin^2 \pi \beta \sin \chi \lambda^{-1}}{(\pi \beta \sin \chi \lambda^{-1})^2},$$

wenn β die Breite des Spaltes, χ den Beugungswinkel, folglich $\beta \sin \chi = d$ den Gangunterschied der Randstrahlen bezeichnet.

Die Integrale:

$$M = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right)}{\left(\pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right)\right)^2} d\varphi,$$

$$Mx = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right)}{\left(\pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right)\right)^2} \cos \varphi d\varphi,$$

$$My = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right)}{\left(\pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi\right)\right)^2} \sin \varphi d\varphi$$

führen alsdann auf die transcendenten Functionen Integralsinus und Integralcosinus, und lassen sich mit Hülfe von Tabellen dieser Functionen leicht berechnen. Ohne für jetzt auf diese Rechnungen ausführlich einzugehen, beschränken wir uns darauf, die Mischfarbe zu ermitteln für den Fall, dass πd sehr klein ist. Entwickelt man den Intensitätsausdruck in eine convergente nach Potenzen von d fortschreitende Reihe und bleibt bei der zweiten Potenz von d stehen, so wird:

$$\frac{\sin^2 \pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right)}{\left(\pi d \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right) \right)^2} = 1 - \frac{\pi^2 d^2}{3} \left(a + \frac{b}{2\pi} \varphi \right)^2 \\ = 1 - \frac{\pi^2 d^2}{3} \left(a^2 + \frac{ab}{\pi} \varphi + \frac{b^2}{4\pi^2} \varphi^2 \right).$$

Da nun:

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi = 0, \quad \int_0^{2\pi} \varphi \cos \varphi d\varphi = 0, \quad \int_0^{2\pi} \varphi^2 \cos \varphi d\varphi = 4\pi, \\ \int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi = 0, \quad \int_0^{2\pi} \varphi \sin \varphi d\varphi = -2\pi, \quad \int_0^{2\pi} \varphi^2 \sin \varphi d\varphi = -4\pi^2$$

ist, so ergibt sich:

$$M = 1 - \frac{\pi^2 d^2}{3} (a^2 + ab + \frac{1}{3} b^2) = 1 - \frac{\pi^2 d^2}{36 \delta^2} (b^2 \delta^2 + 3), \\ Mx = -\frac{1}{3} b^2 d^2, \\ My = \frac{1}{3} \pi b d^2 (2a + b) = \frac{\pi b d^2}{6 \delta}.$$

Demnach nähert sich das Azimuth der Mischfarbe mit verschwindendem Gangunterschied, d. h. wenn entweder der Beugungswinkel oder die Breite des Spaltes immer kleiner wird, einem Grenzwerthe φ_0 , welcher durch dieselbe Gleichung:

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = -\frac{\pi}{b \delta}$$

bestimmt wird, welche wir bei den Farben dünner Blättchen bereits gefunden haben. Da x unmittelbar vor dem Verschwinden von d negativ, y positiv ist, so ist diese Grenzfarbe das oben schon erwähnte Orange $\lambda = 634$. Für $d = 0$

selbst wird sowohl x als y und somit auch die Sättigung Null, und $M = 1$; es herrscht also in der Mitte der Erscheinung reines Weiss mit voller Lichtstärke, welches nach beiden Seiten hin in das Grenzorange übergeht.

Es leuchtet übrigens ein, dass dieselbe Grenzfarbe jedesmal auftreten muss, wenn der Intensitätsausdruck sich in eine Reihe von der Form:

$$f\left(\frac{1}{\lambda}\right) = 1 - A \frac{d^2}{\lambda^2} + B \frac{d^4}{\lambda^4} - \dots$$

entwickeln lässt, wo A , B u. s. f. positive Constante sind. Denn man hat alsdann:

$$M = 1 - A d^2 (a^2 + ab + \frac{1}{2} b^2) = 1 - \frac{A d^2}{12 \delta^2} (b^2 \delta^2 + 3),$$

$$Mx = - \frac{A b^3 d^2}{2 \pi^2},$$

$$My = \frac{A b d^2}{2 \pi} (2a + b) = \frac{A b d^2}{2 \pi \delta}.$$

Nimmt dagegen der Intensitätsausdruck, in eine Reihe nach steigenden Potenzen des Gangunterschiedes entwickelt, die Form:

$$f\left(\frac{1}{\lambda}\right) = A \frac{d^2}{\lambda^2} - B \frac{d^4}{\lambda^4} + \dots$$

an, so findet man:

$$M = \frac{A d^2}{12 \delta^2} (b^2 \delta^2 + 3), \quad Mx = \frac{A b^3 d^2}{2 \pi^2}, \quad My = - \frac{A b d^2}{2 \pi \delta};$$

in allen diesen Fällen also erlischt die Lichtstärke M mit verschwindendem Gangunterschied, die Coordinaten x und y aber und mit ihnen die Sättigung r convergiren gegen dieselben oben bereits gefundenen Grenzen:

$$x_0 = \frac{6 b^3 \delta^2}{\pi^2 (b^2 \delta^2 + 3)}, \quad y_0 = - \frac{6 b \delta}{\pi (b^2 \delta^2 + 3)}, \quad r_0 = \frac{6 b \delta}{\pi^2 (b^2 \delta^2 + 3)} \sqrt{\pi^2 + b^2 \delta^2},$$

und die Grenzfarbe ist jetzt, da x_0 positiv und y_0 negativ ist, das zu jenem Orange complementäre Cyanblau $\lambda = 480$.

Die beiden complementären Grenzfarben bilden demnach eine Erscheinung von grosser Allgemeinheit, welche unter den verschiedensten Umständen immer in derselben Weise auftritt.

Insbesondere dürften auch die Farben trüber Mittel, das Blau im auffallenden, das Orange im durchfallenden Licht, die „Grundphänomene“ der Goethe'schen Farbenlehre, unseren beiden Grenzfarben entsprechen.

Nach der Theorie von Clausius¹⁾ wäre das Blau des Himmels nichts anderes als die Grenzfarbe Cyanblau mit der Wellenlänge 480, und nach meiner²⁾ Theorie der Abendröthe, welche dieselbe als Beugungserscheinung erklärt, entspricht die Grenzfarbe Orange mit der Wellenlänge 634 der Farbe des Abendroths.

München, im December 1890.

1) Clausius, Die Lichterscheinungen der Atmosphäre (Grunert, Beiträge zur meteorologischen Optik), Leipzig, 1850.

2) Lommel, Grunert's Archiv. 36. 1861. Pogg. Ann. 131. 1867.

Die Farben dünner Blättchen.

Anfang schwarz.

Anfang weiss.

d	Farbe beobachtet	Farbe berechnet	φ	λ	r	M	M'	r'	λ'	Farbe berechnet	Farbe beobachtet
0	Schwarz	Grünlichblau	$2\pi - 84^\circ 55'$	480	17,4	0	100	0	634	Orange	Weiss
40	Eisengrau	Grünlichblau	$2\pi - 85$	480	17,1	5,2	94,8	0,9	635	Orange	Weiss
97	Lavendelgrau	Grünlichblau	$2\pi - 87$	481	15,7	28,0	72,0	6,1	637	Orange	Gelblichweiss
158	Blaugrau	Grünlichblau	$\pi + 87$	50	484	12,6	61,0	19,7	643	Orange	Bräunlichweiss
218	Hellgrau	Blaugrün	$\pi + 73$	52	494	7,9	86,6	18,4	659	Orangeroth	Gelbbraun
234	Grünlichweiss	Blaugrün	$\pi + 64$	59	500	6,3	90,5	9,5	671	Roth	Braun
259	Fast rein weiss	Grün	$\pi + 35$	34	522	4,3	93,7	6,3	710	Carmin	Dunkelroth
267	Gelblichweiss	Grün-Gelbgrün	$\pi + 19$	18	535	3,9	94,0	6,0	734	Purpur	Carminroth
δ 275	Strohgelb, blass	Gelbgrün	π	551	4,0	93,8	6,2	60,1	765	Purpurviolett	Braunr., fastschw.
281	Strohgelb	Grüngelb	$\pi - 12$	51	562	4,2	93,5	6,5	437	Blauviolett	Dunkelviolett
306	Hellgelb	Gelb	$\pi - 49$	36	597	7,3	89,8	10,2	458	Ultramarin	Indigo
332	Glänzendgelb	Gelb	$\pi - 65$	56	613	12,5	82,8	17,2	468	Cyanblau	Blau
430	Orange	Orange	85	5	646	44,1	43,1	56,9	486	Grünblau	Grünlichblau
505	Röthlichorange	Carmin	48	9	693	62,5	23,1	76,9	512	Grün-Blaugrün	Bläulichgrün
536	Warmes Roth	Purpur	17	9	737	58,6	21,5	78,5	536	Grün	Blassgrün
2 δ 551	Dunkleres Roth	Purpurviolett	0	765	57,8	22,1	77,9	16,3	551	Gelbgrün	Gelblichgrün
565	Purpur	Blauviolett	$2\pi - 16$	6	439	58,2	23,4	76,6	565	Gelbgrün	Hellgrün
575	Violett	Blauviolett	$2\pi - 26$	4	444	59,0	24,7	75,3	574	Gelbgrün	Grünlichgelb
589	Indigo	Ultramarin	$2\pi - 38$	3	451	60,1	27,1	72,9	585	Gelbgrün-Gelb	Lebhaft gelb
664	Himmelblau	Cyanblau	$2\pi - 79$	9	476	54,9	44,5	55,5	628	Orange	Orange
728	Grünlichblau	Blaugrün	$\pi + 70$	10	496	43,1	56,9	43,1	664	Hochroth	Bräunlichorange
747	Grün	Grün	$\pi + 58$	57	504	40,0	58,9	41,1	678	Hochroth-Carm.	Hellcarminroth
3 δ 826	Hellgrün	Gelbgrün	π	551	37,0	59,2	40,8	53,5	765	Purpurviolett	Purpur

Die Farben dünner Blättchen. (Fortsetzung.)
Anfang schwarz. Anfang weiss.

<i>d</i>	Farbe beobachtet	Farbe berechnet	φ	λ	r	M	M'	r'	λ'	Farbe berechnet	Farbe beobachtet
843	Gelblichgrün	Gelbgrün	$\pi - 12^\circ 59'$	562	38,8	57,9	42,1	53,4	437	Blauv.-Purpurv.	Violett
866	Grünlichgelb	Gelbgrün	$\pi - 29$	577	42,0	56,0	44,0	53,4	446	Ultram.-Blauv.	Violett
910	Reines Gelb	Gelb	$\pi - 57$	604	48,0	52,3	47,4	52,7	462	Cyanbl.-Ultram.	Indigo
948	Orange	Orange	$\pi - 80$	629	50,4	50,3	49,7	51,1	477	Cyanblau	Dunkelblau
998	Lebh. röthlicher.	Hochroth	$\pi - 87$	668	49,5	50,3	49,7	50,0	499	Blaugr.-Cyanbl.	Grünlichblau
4 δ 1101	Dunkel violett.	Purpurviolett	0	765	46,7	55,2	44,8	57,6	551	Gelbgrün	Grün
1128	Hell bläulichv.	Blauviolett	$2\pi - 15$	438	45,6	55,9	44,1	57,8	564	Gelbgrün	Gelblichgrün
1151	Indigo	Ultramarin	$2\pi - 28$	446	44,2	55,8	44,2	55,9	576	Gelbgrün-Gelb	Unreines Gelb
1258	Grünlichblau	Blaugrün	$\pi + 74$	494	41,4	47,9	52,1	38,0	659	Hochroth	Fleischfarbe
1384	Meergrün	Grün	$\pi + 21$	533	54,0	40,7	59,3	37,0	731	Purpur	Roth
5 δ 1376	Glänzend. Grün	Gelbgrün	π	551	56,4	39,2	60,8	36,3	765	Purpurviolett	Violett
1426	Grünlichgelb	Gelbgrün	$\pi - 23$	572	46,7	40,8	59,2	32,2	443	Ultramarin	Graublau
1495	Fleischfarbe	Orange	$\pi - 71$	619	26,2	47,7	52,3	23,9	471	Cyanbl.-Blaugr.	Meergrün
1534	Carminroth	Hochroth	70	664	21,7	52,3	47,7	23,7	496	Blaugrün	Schön Grün
1621	Matt Purpur	Purpurviolett	12	744	22,6	58,1	41,9	31,4	540	Grün	Matt Meergrün
6 δ 1652	Violettgrau	Purpurviolett	0	765	21,4	58,0	42,0	23,6	551	Gelbgrün	Gelblichgrün
1682	Blaugrau	Blauviolett	$2\pi - 11$	437	18,9	56,9	43,1	25,0	561	Gelbgrün	Grünlichgelb
1711	Hell Grünlichbl.	Ultramarin	$2\pi - 24$	443	15,6	55,2	44,8	19,2	573	Gelbgrün-Gelb	Gelbgrün
1744	Bläulichgrün	Ultram.-Cyanbl.	$2\pi - 44$	455	11,4	52,9	47,1	12,8	592	Gelb	Malvenroth
1811	Schön Hellgrün	Blaugr.-Grün	$\pi + 65$	500	7,0	49,0	51,0	6,7	670	Hochroth	Carminroth
7 δ 1927	Hell Graugrün	Gelbgrün	π	551	3,0	48,9	51,1	2,8	765	Purpurviolett	Grauroth

III. Ueber die Drehung ultrarother Strahlen im Quarz; von Alfred Hussell.

(Hierzu Taf. III.)

Dass die dunkeln Wärmestrahlen unter denselben Umständen wie Lichtstrahlen Drehung der Polarisationssebene erleiden, hat zuerst Wartmann¹⁾ bezüglich der magnetischen Drehung mit Hülfe der Thermosäule dargethan. De la Provostaye und Desains²⁾ haben später diese Versuche weiter geführt und durch Messungen mittelst des Thermomultiplicators festgestellt, dass die magnetische Drehung im Flintglas für die ultrarothern Strahlen des Sonnenspectrums geringer ist als für die sichtbaren Strahlen.

Untersuchungen über die natürliche Drehung der Polarisationssebene im Quarz für ultrarother Strahlen hat Desains³⁾ 1866 ausgeführt, und dieselben 1877 vervollständigt. Als Lichtquelle diente eine Bourbouze'sche Lampe, deren Strahlen, nachdem sie durch ein Flintprisma zerlegt und durch eine zwischen zwei Nicols geschaltete Quarzplatte gegangen waren, auf eine lineare Thermosäule fielen. Durch Drehen des Analysators wurde sodann die Stellung desselben gesucht, für welche die Galvanometerablenkung Null ist, und zwar für Stellen im ultrarothern Gebiete, welche mit den verschiedenen Farben des sichtbaren Spectrums in Bezug auf das rothe Ende desselben symmetrisch liegen. Desains fand auf diese Weise die folgenden Zahlen:

1) E. Wartmann, Arch. des sc. ph. et nat. 1. p. 417. 1846; Compt. rend. 22. p. 745. 1846; Pogg. Ann. 71. p. 573. 1847.

2) F. de la Provostaye et P. Desains, Compt. rend. 29. p. 352. 1849; Ann. de chim. et de phys. 27. p. 232. 1849; Pogg. Ann. 78. p. 571. 1849.

3) P. Desains, Compt. rend. 62. p. 1277. 1866; Pogg. Ann. 128. p. 487. 1866; Compt. rend. 84. p. 1056. 1877; Wied. Ann. Beibl. 1. p. 392. 1877.

Drehung der dunklen Strahlen, welche in Bezug auf das äusserste Roth symmetrisch sind zu						
	Gelb	Grüngelb	Blaugrün	Blau	Blauviolett	Violett
Drehung für 1 mm Quarzdicke	6,8°	6,0°	2,9°	2,08°	1,0°	0,33°

Diese Werthe entsprechen aber, wie man sieht, keineswegs bestimmten homogenen durch ihre Wellenlänge definirten Strahlen.

Während wir gegenwärtig über die Rotation der ultravioletten Strahlen von bestimmter Wellenlänge durch die Arbeiten von Soret und Sarasin¹⁾ genau unterrichtet sind, liegen über die Drehung der Polarisationssebene der ultrarothern Strahlen seit den Untersuchungen von Desains neuere Messungen nicht vor.

Herr Professor Dr. Lommel hat mich daher veranlasst eine von ihm angegebene neue Methode zu erproben, welche es ermöglicht die Drehung der Polarisationssebene im Quarz nicht nur für sichtbare, sondern auch für ultrarother Strahlen zu bestimmen, und zwar für die letzteren unter Zuhülfenahme der Phosphorographie.

I.

Die Grundzüge dieser Methode ergeben sich aus folgender Betrachtung.

Ein Fresnel'sches Triprisma (oder Biprisma) sei zwischen zwei Nicol'schen Prismen eingeschaltet, sodass ein Bündel parallelen Lichtes senkrecht zu den Endflächen, also in der Richtung der optischen Axe hindurchgeht. Die dem Beobachter zugekehrte Endfläche des Triprismas werde als xy -Ebene eines rechtwinkligen Coordinatensystems betrachtet, dessen x -Axe mit den Kanten der zusammengekitteten Prismen parallel laufe. Bezeichnet man mit l die Gesamtlänge, mit h die Höhe des Triprismas, d. h. seinen Durchmesser senkrecht zu den Prismenkanten, so erleidet jeder polarisirte Lichtstrahl, der in der Höhe y über der durch die Mitte der Endfläche gelegten x -Axe hindurchgeht, eine Drehung, welche der Quarzdicke:

$$\frac{2l}{h} y$$

1) Soret et Sarasin, Compt. rend. 95. p. 635. 1882.

entspricht. Da die Drehung ρ der Dicke der Schicht proportional ist, so beträgt dieselbe:

$$\rho = \frac{2l}{h} \rho_0 y,$$

wenn ρ_0 die Drehung für die Einheit der Quarzdicke (1 mm) bedeutet. Das Vorzeichen von y gibt dabei zugleich den Sinn der Drehung an, wenn die Drehung in der oberen Hälfte des Gesichtsfeldes, d. h. nach der positiven y -Axe hin als positiv betrachtet wird.

Fällt die Schwingungsrichtung des einfallenden polarisirten Strahles mit der y -Axe zusammen, und wird seine Amplitude gleich 1 angenommen, so sind die Amplituden der Componenten des austretenden Strahles nach der x - und y -Axe:

$$\sin \rho \quad \text{und} \quad \cos \rho$$

und ihre Intensitäten¹⁾:

$$\sin^2 \rho \quad \text{und} \quad \cos^2 \rho.$$

Letztere Componente verschwindet, wenn man durch ein Nicol analysirt, dessen Schwingungsrichtung mit derjenigen des polarisirenden Nicols gekreuzt ist, und der Intensitätsausdruck für die Erscheinung lautet dann:

$$J = \sin^2 \frac{2l}{h} \rho_0 y.$$

Dieser Ausdruck wird Null, so oft:

$$\frac{2l}{h} \rho_0 y = \pm n\pi \quad \text{wird.}$$

Im homogenen Lichte zeigt sich also die dem Analysator zugewandte Endfläche des Triprismas, bedeckt mit absolut schwarzen Streifen, von welchen der mittelste ($n=0$) mit der x -Axe zusammenfällt, während die übrigen ihr parallel verlaufen in gleichen Abständen von der Grösse:

$$e = \frac{h}{2l} \cdot \frac{\pi}{\rho_0}.$$

In der complementären Erscheinung bei parallelen Nicols, deren Intensität durch den Ausdruck:

1) Dass diese vereinfachte Betrachtung des Phänomens, unter Vernachlässigung des Unterschiedes der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden Circularstrahlen gestattet ist, hat Lommel nachgewiesen. Wied. Ann. 36. p. 733. 1889.

$$J = \cos^2 \frac{2l}{h} \varrho_0 y$$

gegeben wird, erscheinen die Streifen um eine halbe Streifenbreite verschoben, und der mittlere Streifen (x -Axe) entspricht einem Maximum der Intensität.

Da die Drehung ϱ_0 eine Function der Wellenlänge ist, die mit abnehmender Wellenlänge wächst, so liegen die dunklen Streifen um so näher beisammen, je kleiner die Wellenlänge ist. Bei weissem Licht ist daher, bei gekreuzten Nicols, nur der Mittelstreifen schwarz, weil hier die Farben aller Wellenlängen verschwinden, und an ihn schliessen sich beiderseits farbige Streifen, welche eine ähnliche Farbenfolge zeigen wie die Newton'schen Farbenringe und sich wie diese in den höheren Ordnungen in Weiss verlieren.¹⁾ Die Erscheinung bei parallelen Nicols ist hierzu complementär mit weissem Mittelstreifen.

Bringt man nun an die dem Beobachter zugekehrte Endfläche des Triprismas einen Spalt senkrecht zu der Richtung der Streifen und stellt man zwischen Analysator und Auge ein Prisma, so zeigt das Spectrum an jeder Stelle die Minima der Lichtstärke in ihrem der betreffenden Wellenlänge entsprechenden Abstände und erscheint daher seiner Länge nach von schwarzen Streifen durchzogen, von welchen, bei gekreuzten Nicols, der mittlere geradlinig ist, die seitlichen aber gekrümmt sind, indem sie nach dem brechbareren Ende des Spectrum immer enger zusammen rücken und sich ähnlich wie Hyperbeläste dem Mittelstreifen asymptotisch nähern. Es würden diese Curven in der That wirkliche Hyperbeln sein, wenn einerseits das Biot'sche Gesetz, andererseits die Cauchy'sche Dispersionsformel strenge gültig wären. Denn die Abscisse x (positiv gezählt nach dem brechbareren Ende hin) eines Punktes im Spectrum, dem die Wellenlänge λ und der Brechungsindex μ zugehört, ist proportional der Differenz zwischen diesem Index und dem Index μ_0 , welcher dem Coordinatenanfang mit der Wellenlänge λ_0 entspricht. Es ist also, unter K eine Constante gedacht:

1) In Sénarmont's Polariskop wird dieses Streifensystem angewandt, um polarisirtes Licht als solches zu erkennen und die Lage der Polarisationsebene zu ermitteln.

$$x = K(u - \mu_0)$$

also, wenn die Cauchy'sche Formel:

$$\mu = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

gilt:

$$x = Kb \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_0^2} \right).$$

Das Biot'sche Gesetz aber sagt aus, dass ($c = \text{Const.}$):

$$\varrho_0 = \frac{c}{\lambda^2}.$$

Setzen wir diesen Werth von ϱ_0 in die oben abgeleitete Gleichung:

$$y = \pm \frac{h}{2l} \cdot \frac{n\pi}{\varrho_0}$$

ein, so ergibt sich:

$$y = \pm \frac{h}{2l} \frac{n\pi}{c} \lambda^2.$$

Wird diese Gleichung mit der vorhin gefundenen:

$$x + \frac{Kb}{\lambda_0^2} = \frac{Kb}{\lambda^2}$$

multiplicirt, so erhalten wir die Gleichung:

$$y \left(x + \frac{Kb}{\lambda_0^2} \right) = \pm \frac{h}{2l} \frac{Kb}{c} n\pi,$$

welche eine Hyperbelschaar mit der gemeinschaftlichen Assymptote $y = 0$ darstellt.

Wird das Spectrum mittelst eines Gitters entworfen, so ist die Abscisse der Differenz der Wellenlängen proportional, also:

$$x = K'(\lambda_0 - \lambda)$$

oder:

$$\lambda = \frac{K'\lambda_0 - x}{K'}.$$

Die Gleichung der Curven wird demnach, wenn das Biot'sche Gesetz gilt:

$$y = \pm \frac{h}{2l} \cdot \frac{n\pi}{cK'}, (K'\lambda_0 - x)^2$$

und stellt eine Schaar Parabeln dar.

In der That sieht man bei Anwendung eines Fraunhofer'schen Gitters die Streifen in der durch diese Gleichung verlangten Form erscheinen.

Diese schwarzen Längsstreifen im Spectrum können nun dazu dienen, die Drehungswinkel für die Fraunhofer'schen Linien zu bestimmen. Da nämlich vermöge der Gleichung:

$$\varrho_0 = \frac{h}{2l} \cdot \pi$$

die Drehung dem Streifenabstand umgekehrt proportional ist, so braucht man nur die Abstände der Streifen längs der Fraunhofer'schen Linien zu messen, und findet dann die entsprechenden Drehungswinkel falls die Drehung für eine Linie bekannt ist. Auch absolute Messungen sind durchführbar, wenn der Streifenabstand auf der Endfläche des Triprismas selbst gemessen wird, und h und l genau ermittelt werden.

II.

Die hiermit in ihren Grundzügen entwickelte Methode wurde zunächst auf den sichtbaren Theil des Spectrums angewandt unter Benutzung folgender Einrichtung.

Ein Heliostat wirft in eine Dunkelkammer ein Bündel Sonnenlicht, welches, durch eine Linse concentrirt und durch eine zweite parallel gemacht, das erste, in einem Schirme sitzende Nicol durchläuft. Aus diesem tritt es in das Triprisma möglichst in der Richtung von dessen Axe. Das Triprisma ist in einer hölzernen Fassung befestigt, welche sich auf den Rahmen des Collimators eines Steinheil'schen Spectroskopes schieben lässt und wird hierdurch dicht am Spalte desselben festgehalten. Das zweite Nicol wird, in eine passende Messingröhre gefasst, in das Collimatorrohr eingeführt.

Das Triprisma, von den Hrn. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. bezogen, hatte die Länge $l = 60$ mm und die Höhe $h = 12$ mm. Die Zahl der im Fernrohr erscheinenden Streifen war im Roth 6—7, im Violett über 20. Dieselben wurden natürlich zusammengefasst gemessen.

Als Maassstab sollte anfangs die vertical gestellte Scala des Spectroskopes selbst dienen. Dieses Mittel liess jedoch nicht die gewünschte Genauigkeit erreichen, zum Theile wegen des immerhin grossen Abstandes und der Dicke der Theilstriche und wegen des verwirrenden Eindrucks der wechselnden Helligkeit derselben infolge der Contrastwirkung. Uebrigens litt zur Zeit dieser Messungen die übrige Anordnung noch an einigen Mängeln, sodass man annehmen darf, man werde mit diesem Verfahren, welches sich dadurch auszeichnet, dass es

das Spectroskop ohne weitere Veränderung benutzen lässt, wohl noch bessere Resultate erhalten können.

Ebenso wurden die Messungen mit einem auf Glas getheilten Ocularmaassstab wieder fallen gelassen.

Schliesslich kam das sehr präzise Mikrometer eines geradsichtigen Spectroskopes von Merz zur Verwendung, welches zufällig ohne Weiteres in das Fernrohr des Steinheil'schen Spectroskopes passte. Die Stahlspitzen wurden stets auf die Mitte der Streifen, welche selbstverständlich eine gewisse, nach dem rothen Ende des Spectrums hin zunehmende Dicke haben, eingestellt. Dieses Verfahren schien genauer als die Einstellung auf die Ränder der Streifen. Einer Drehung der 100theiligen Trommel der Messschraube um einen Theil entsprach eine wirkliche Verschiebung der Spitze um etwa 0,0035 mm.

Die bei einer und derselben Einstellung für jede Linie mehrmals wiederholten Messungen differirten gewöhnlich nur um einige Trommeltheile von einander. Das Mittel aus diesen lieferte den bei der Berechnung benutzten Werth (ϵ) der Breite eines Streifens für die betreffende Linie. Dieses ϵ betrug für A ca. 395, für H ca. 98.

Es zeigte sich, dass diese Zahlen zum grösseren Theile durch eine Beobachtungsreihe hindurch entweder grösser oder kleiner waren als die entsprechenden in einer anderen, dass also die Abweichungen der einzelnen Werthe ϵ einer Reihe von ihrem Mittel aus allen in Betracht kommenden Reihen meistens dasselbe Zeichen besaßen. Es rührt dies von geringen Verschiedenheiten in der Einstellung des Linsensystems her. Um daher eine richtige Basis für die Berechnung der Fehler zu gewinnen, ist jede Beobachtungsreihe für sich behandelt durch Aufstellung des Verhältnisses P der Streifenbreite ϵ für die Linie von bekannter Drehung zu dem ϵ für jede der übrigen Linien.

Als bekannt wurde die Drehung für die Linie h angenommen, und zwar der von Soret und Sarasin gefundene Werth $\rho_0 = 47,481$ zu Grunde gelegt.

Tabelle I enthält die Mittelwerthe P_m der aus den letzten zehn Beobachtungsreihen erhaltenen Verhältnisse P nebst den wahrscheinlichen Fehlern f dieser Mittel; daran sich anschliessend die entsprechenden Drehungen ρ_0 (wahrscheinliche

Fehler F), sowie endlich die von Soret und Sarasin (l. c.) angegebenen Resultate.

Tabelle I.

Linie	P_m	f	φ_0	F	Soret u. Sarasin φ_0
<i>A</i>	0,26846	0,0,42	12,746	0,020	12,668
<i>a</i>	0,30495	0,0,20	14,478	0,010	14,304
<i>B</i>	0,33332	0,0,31	15,825	0,015	15,746
<i>C</i>	0,36671	0,0,34	17,411	0,016	17,318
<i>D</i>	0,45814	0,0,27	21,751	0,013	21,727
<i>E</i>	0,57992	0,0,30	27,534	0,014	27,543
<i>F</i>	0,68844	0,0,26	32,686	0,012	32,773
<i>G</i>	0,89689	0,0,35	42,583	0,016	42,604
<i>h</i>	(1,00000)	—	—	—	47,481
<i>H₁</i>	1,07905	0,0,29	51,230	0,014	51,193

Es ist wahrscheinlich, dass die Drehungen für die Linien des rothen Gebietes einen constanten Fehler enthalten, welcher daher rührt, dass trotz der Regulirung der Lichtstärke durch den Spalt und der Anwendung verschiedener farbiger Gläser eine gewisse Schwierigkeit vorhanden ist, hier das wirkliche Ende der Mikrometerspitzen deutlich zu erkennen. Dies hat zur Folge, dass die Streifenbreite zu klein, also die Drehung zu gross gefunden wird. Eine Veränderung der ersteren Grösse um 1 pro mille beeinflusst übrigens schon die zweite Decimalstelle des Drehungswinkels.

III.

Die grosse Genauigkeit, mit welcher die phosphorographische Methode Lommel's¹⁾ die Linien eines ansehnlichen Theiles des ultrarothern Spectrums (bis über $\lambda = 1,000 \mu$ hinaus) wiedergibt, liess erwarten, es werde auch die Streifenerscheinung auf demselben Wege festgelegt, sich scharf genug ausprägen um auch hier die Messung der Abstände zuzulassen.

Bekanntlich kommt die fragliche Spectralgegend nach dieser Methode dadurch zur Wahrnehmung, dass ihre Strahlen (wie die des unteren Spectrums überhaupt) das Phosphoreszenzlicht der Balmain'schen Leuchtfarbe in höherem oder geringerem Grade auslöschen, wogegen nicht getroffene Stellen

1) E. Lommel, Sitzungsber. d. math.-phys. Cl. der k. bayer. Acad. d. Wissensch. 18. p. 397. 1883; Wied. Ann. 40. p. 681. 1890.

mit Erhaltung ihrer Begrenzung fortfahren zu leuchten. Projicirt man daher auf eine geeignete phosphorescirende Platte¹⁾ das von den Streifen durchzogene Spectrum, so bleiben diese und die Fraunhofer'schen Linien heller als ihre Umgebung und können nach einer angemessenen Expositionsdauer durch einfaches Auflegen einer gebräuchlichen Bromsilbergelatineplatte abgebildet werden, auf welcher sie wieder schwarz erscheinen.

Anordnung und Theile des Beleuchtungs- und Projectionsapparates waren dieselben, welche Hr. L. Fomm in seiner Inauguraldissertation²⁾ beschrieben hat. Derselbe unterstützte mich in liebenswürdigster Weise mit seiner Erfahrung auf diesem Gebiete, indem er insbesondere die Herstellung der Phosphoro-photographien übernahm, wofür ich ihm hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Im Wesentlichen war für diesen Theil der Versuche die frühere Einrichtung in folgenden Punkten modificirt.

Zunächst verlangt die lange Expositionsdauer die Anwendung eines Uhrheliostaten; ferner ist eine starke Concentration des Lichtbündels zu bewirken, daher als zweite Linse ein achromatisches Objectiv von sehr kurzer Brennweite zu wählen. Der Collimator des Spectroskopes mit dem Triprisma und zweiten Nicol wurde beibehalten, dagegen das gewöhnliche Prisma des Instrumentes durch ein Thalliumglasprisma oder die Steinheil'sche Combination zweier Crown- und eines Thalliumglases ersetzt. An Stelle des Fernrohrs trat eine achromatische Linse, welche das Bild auf der phosphorescirenden Platte entwarf.

Nach der Einstellung wurde der nicht in Betracht kommende Theil des Spectrums durch ein rothes Glas abgeschwächt, und die mit Magnesiumlicht activirte Platte 20–25 Minuten der auslöschenden Einwirkung ausgesetzt.

An sieben so erhaltenen brauchbaren Aufnahmen, deren eine auf der beigefügten Tafel nachgebildet ist, wurde für eine Anzahl von Linien durch Messung der Entfernung der Mitten

1) Die Herstellung einer solchen geschieht durch Festdrücken feinsten Leuchtpulvers ohne Bindemittel mittelst einer Platte von Spiegelglas.

2) L. Fomm, Phosphoro-photographie des Sonnenspectrums. München 1890.

die Streifenbreite ermittelt, und die Berechnung wie für das sichtbare Spectrum ausgeführt, wobei durchaus das Drehungsvermögen für die Linie $A = 12,668$ (Soret und Sarasin) als bekannt vorausgesetzt wurde.

Die Resultate dieser Messung sind in Tab. II mitgetheilt. Die Bezeichnungen der vorkommenden Grössen sind dieselben wie in Tab. I.

Tabelle II.

Linie	λ	P_m	f	q_0	F	q_0 berechnet
A	0,7604 μ	1,00000	—	(12,668)	—	—
Z	0,8220 ¹⁾	0,86349	0,00057	10,989	0,007	10,892
X_1	0,8489 ¹⁾	0,80257	0,00269	10,167	0,034	10,198
Y	0,8990 ¹⁾	0,71970	0,00099	9,117	0,012	9,065
σ	0,9332 ²⁾	0,66886	0,00103	8,467	0,018	8,400
λ_{13}	1,0054 ³⁾	0,57088	0,00124	7,232	0,016	7,217

Man sieht, dass dieses Messverfahren dieselbe Genauigkeit besitzt, wie das bei dem sichtbaren Spectrum angewandte. Die Linien Z und X_1 liegen in jener „helles Rechteck“ genannten Spectralgegend, deren Strahlen nur geringe Auslöschung bewirken, sind daher nicht immer gut zu erkennen, und es mag bei der letzteren dieser Linien mitunter eine Verwechslung mit der Linie X_2 stattgefunden haben, da diese bei der geringen Dispersion der Prismen äusserst nahe an X_1 liegt, wodurch sich der bedeutendere Fehler der betreffenden Bestimmung erklären lässt.

Die Zahlen der letzten Columnne sind die Drehungen, welche die Anwendung der von Lommel³⁾ aufgestellten Formel:

$$q_0 = \frac{a}{\lambda^2 \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2}$$

ergibt, unter Beibehaltung derselben Constantenwerthe:

$$\log a = 0,855\,591\,2, \quad \log \lambda_0^2 = 7,9\,351\,257 - 10,$$

1) Entnommen aus den Tafeln zu E. Lommel, Sitzungsber. d. k. bayer. Acad. d. Wissensch. 20. p. 83. 1890; Wied. Ann. 40. p. 687. 1890.

2) L. Fomm, l. c. p. 21.

3) E. Lommel, Wied. Ann. 20. p. 578. 1884.

welche aus den mehrfach angeführten Beobachtungen von Soret und Sarasin für das sichtbare und ultraviolette Gebiet von *A* bis *Cd* 26 nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sind.

Die befriedigende Uebereinstimmung der beiden Zahlenreihen ρ_0 zeigt, dass das Lommel'sche Gesetz der Rotationsdispersion fähig ist durch Extrapolation auch die durch Phosphorographie erschliessbare Region des Ultrarothern zu umfassen.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, Hrn. Prof. Dr. Lommel sowie Hrn. Privatdocenten Dr. Donle für die vielfache Förderung obiger Untersuchung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

München, Physikal. Inst. der kgl. Universität.

IV. *Rotationsdispersion weinsaurer Salze; von Gottfried Kummell.*

Die meisten Methoden zur genaueren Bestimmung der Dispersion der Polarisationssebene setzen einfarbiges Licht voraus, dessen Herstellung, wenn man eine grössere Intensität verlangt, besonders für Blau und Violett erhebliche Schwierigkeiten macht. Dieser Uebelstand wird bei der Methode vermieden, welche G. Wiedemann ¹⁾ zuerst benutzt und beschrieben hat, indem sie unter Anwendung einer Quarzdoppelplatte von veränderlicher Dicke mit weissem Licht zu arbeiten gestattet.

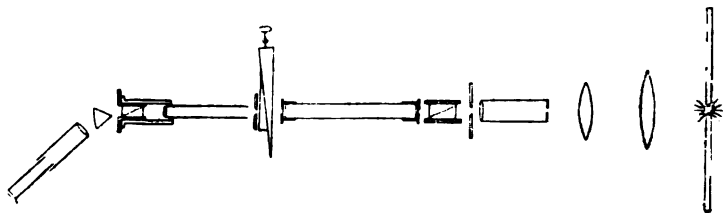
Diese Methode untersuchte ich auf ihre Genauigkeit und wendete dieselbe dann zur Bestimmung der Rotationsdispersion weinsaurer Salze an.

Die Anordnung des Apparates war folgende:

Das Licht einer electrischen Bogenlampe wird durch ein Linsenpaar in den Brennpunkt einer achromatischen Linse concentrirt. In diesem Punkte hat der Verschluss der Messinghülse, in welcher die Linse sitzt, eine runde Oeffnung von nur $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser, sodass andere als vom Brennpunkte ausgehende Strahlen die Linse nicht treffen können. Dadurch wird erreicht, dass die Linse nur parallele Strahlen aussendet, und zwar um so sicherer, wenn eine Blende die Randstrahlen zurückhält. Alles seitliche Licht wird durch Schirme abgeblendet, wie denn überhaupt das Zimmer gänzlich verdunkelt ist. Das völlig parallel gemachte Licht geht durch den Polarisator (in diesem Falle ein Glan'sches Prisma), dann durch die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Röhre und trifft auf die Quarzdoppelplatte. Diese setzt sich zusammen aus zwei Quarzkeilen, von denen jeder wiederum aus einer oberen rechtsdrehenden und einer unteren linksdrehenden Hälfte besteht. Der eine Keil ist fest, der andere in der Längsrichtung durch eine Mikrometer-

1) G. Wiedemann, *Electricität*. 3. p. 914.

schraube verschiebbar, sodass das ganze eine Quarzdoppelplatte von veränderlicher Dicke darstellt. Die einzelnen Theile sind so geschliffen, dass die optische Axe senkrecht



zur Ebene der Doppelplatte steht. Ein Spalt befindet sich unmittelbar hinter der Doppelplatte. Durch ein Spectroskop, in dessen Collimatorrohr sich der um seine Axe drehbare Analysator befindet, wird schliesslich das Licht spectral zerlegt.

Da durch die Quarzdoppelplatte die Polarisationsebene einer Farbe um den gleichen Winkel oben nach rechts und unten nach links gedreht wird, so werden im Spectrum für eine beliebige Stellung des Analysators oben und unten nicht die gleichen Farben, sondern jedesmal diejenigen ausgelöscht erscheinen, für welche der Drehungswinkel sich oben und unten um ein Vielfaches von 180° unterscheidet. Soll dieselbe Farbe oben und unten ausgelöscht werden, so muss die Drehung also je ein Vielfaches von 90° betragen; in diesem Falle wird demnach Polarisator und Analysator sich in gekreuzter oder paralleler Stellung befinden. Welche Farbe ausgelöscht wird, das hängt von der Dicke der Quarzplatte ab; ist man im Stande, dieselbe zu verändern, so wird man dadurch den Auslöschungstreifen von einem Ende des Spectrums bis zum anderen bewegen können.

Befindet sich eine drehende Substanz zwischen Polarisator und Quarzplatte, so werden für die angegebene Stellung des Analysators sich die Streifen nicht mehr übereinander stellen, man wird vielmehr, um dies zu erreichen, denselben um den gleichen Winkel zu drehen haben, um welchen die active Substanz die Polarisationsebene gedreht hat.

Die Genauigkeit der Beobachtung hängt viel von der Schärfe des Streifens ab; ist derselbe verwaschen, so wird

der Einstellungsfehler ein sehr grosser. Die Umstände, welche die Schärfe des Streifens bedingen, sind verschiedener Art. Zunächst ist es unumgänglich nothwendig, mit parallelem Licht zu arbeiten, sodann muss die Quarzdoppelplatte senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen stehen, damit dieselben in der Axenrichtung hindurchgehen. Ferner muss das Spectroskop genau in dieser Richtung justirt sein, weil im entgegengesetzten Falle sowohl eine dadurch bewirkte Verbreiterung der Trennungslinie der oberen und unteren Quarzplatte als auch das Schiefstehen des Analysators von üblem Einfluss sein würde. Auch die Stellung des zerlegenden Prismas ist von grosser Bedeutung; man muss sorgfältig darauf sehen, dass seine Axe senkrecht zur Strahlenrichtung steht. Schliesslich muss man noch eine Reflexion zwischen Quarzplatte und Spalt vermeiden. Beobachtet man alle diese Punkte, so erscheint der Streifen im Gelb und Roth als ein scharf begrenzter Strich, er wird mit abnehmender Wellenlänge breiter und ist im Violett etwa dreimal so breit als im Gelb. Dabei wird im Bereich von Roth bis Grün eine Drehung des Analysators um $5'$ eben bemerkt, während im Blau der Fehler etwa $\pm 10'$ und im Violett $\pm 15'$ beträgt. Genauer wird die Einstellung, wenn man das Mittel nimmt aus zwei Beobachtungen, die man dadurch erhält, dass man den Analysator nach rechts und links soweit dreht, bis es eben sichtbar wird, dass die beiden Streifen nicht mehr vollkommen übereinander stehen.

Nachdem der Apparat in der vorhin angegebenen Weise justirt war, wurde er unverrückbar befestigt. Sodann wurde der Streifen mit Sonnenlicht (wobei die erste Linse wegfiel und an die Stelle der Lampe der Heliostat trat) durch Verschieben des beweglichen Quarzkeiles auf die Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *b*, *F* und *G* eingestellt, wobei die Dicke der Doppelplatte jedesmal an einer Theilung abgelesen wurde. Später brauchte man diese Dicke nur wieder herzustellen, um den Streifen wieder auf die gewünschte Stelle zu bringen.

Bei der Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Untersuchung weinsaurer Salze hatte ich insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als es mir anfangs nicht ge-

lingen wollte, genügend reine Präparate zu erhalten. Besonders die Doppelverbindungen sind, wie es scheint, in der der Formel entsprechenden Zusammensetzung ziemlich schwierig darzustellen, wenigstens musste eine grosse Anzahl Präparate verworfen werden, weil die Analyse auch nicht einmal eine annähernd richtige Zusammensetzung ergab.

Hr. H. Trommsdorff in Erfurt, an den ich mich schliesslich wandte, war so gefällig, eigens für mich die betreffenden Salze in einer Reinheit darstellen zu lassen, welche nichts zu wünschen übrig liess.

Zur Untersuchung kamen:

Kaliumtartrat, Natriumtartrat, Lithiumtartrat und Ammoniumtartrat, sowie die Doppelverbindungen aus je zweien derselben ausser Kaliumammoniumtartrat. Letzteres eignet sich nicht zur Untersuchung, da es sich ausserordentlich schnell unter Abgabe von Ammoniak und Bildung von saurem Salz zersetzt. Von sauren Salzen konnten nur Natriumbitartrat und Lithiumbitartrat untersucht werden, da die Löslichkeit der übrigen eine zu geringe ist, um genaue Beobachtungen zu ermöglichen.

Die Länge der Röhre, in welcher die Flüssigkeit eingeschlossen war, betrug 483 mm; viel weiter mit der Verlängerung derselben zu gehen, empfiehlt sich nicht, da eine dicke Flüssigkeitsschicht bereits nicht mehr ganz ungefärbt und klar erscheint und daher das Licht bedeutend schwächen und zerstreuen würde, sodass darunter die Schärfe des Streifens und damit die Genauigkeit der Beobachtung leiden würde.

Die Temperatur betrug bei allen Beobachtungen annähernd 15°.

Die neutralen Salze wurden, da ihre Löslichkeit es gestattet, in molecularer Lösung untersucht, und zwar wurden von jedem Salze mehrere Lösungen gemacht, von denen jede mehrmals untersucht wurde. Aus dem arithmetischen Mittel aus allen Beobachtungen ist dann die Tabelle des molecularen Drehungsvermögens $[m] = m/100 \cdot (\alpha v)/(lp)$ berechnet.

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_2H_3O_6 \cdot K_2$	52,1°	64,4°	86,0°	98,0°	123,5°
$C_2H_3O_6 \cdot Na_2$	47,6	57,5	76,7	86,8	108,2
$C_2H_3O_6 \cdot Li$	45,0	54,0	72,3	81,9	104,2
$C_2H_3O_6 \cdot (NH_4)_2$	51,6	62,6	83,2	94,7	121,2
$C_2H_3O_6 \cdot KNa$	50,8	61,9	81,4	92,9	118,1
$C_2H_3O_6 \cdot KLi$	50,2	60,5	80,4	91,2	115,8
$C_2H_3O_6 \cdot NaLi$	46,1	56,2	74,5	84,9	108,2
$C_2H_3O_6 \cdot NaNH_4$	51,2	61,7	81,3	92,9	117,1
$C_2H_3O_6 \cdot LiNH_4$	48,7	59,0	77,9	88,9	113,7

Die Zahlen sind genau bis auf $\pm 1/4^\circ$ für *C*, *D* und *b*, bis auf $\pm 1/2^\circ$ für *F* und bis auf $3/4^\circ$ für *G*.

Am grössten erweist sich das moleculare Drehungsvermögen für das Kaliumsalz, dann folgt Ammoniak und Natrium, während sich für Lithium die kleinsten Zahlen ergeben. Die Zahlen für die Doppelverbindungen stellen nicht genau das arithmetische Mittel dar aus denen der zusammensetzenden Einzelverbindungen; doch sind die Abweichungen nicht bedeutend.

Die Salze wurden auch in Lösungen von anderer Concentration untersucht, wobei der Genauigkeit der Beobachtung wegen jedoch nur bis zu viertelmolecularen Lösungen herabgegangen werden konnte. Bis zu dieser Grenze war der Drehungswinkel der Concentration proportional.

Wird der Drehungswinkel bei allen Salzen für Licht von der Wellenlänge λ_D gleich 1 gesetzt, so erhalten wir die Dispersionsverhältnisse:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_2H_3O_6 \cdot K_2$	0,82	1	1,34	1,52	1,92
$C_2H_3O_6 \cdot Na_2$	0,83	1	1,33	1,51	1,89
$C_2H_3O_6 \cdot Li$	0,83	1	1,34	1,52	1,93
$C_2H_3O_6 \cdot (NH_4)_2$	0,83	1	1,33	1,51	1,93
$C_2H_3O_6 \cdot KNa$	0,82	1	1,32	1,50	1,91
$C_2H_3O_6 \cdot KLi$	0,83	1	1,33	1,51	1,91
$C_2H_3O_6 \cdot NaLi$	0,82	1	1,33	1,52	1,93
$C_2H_3O_6 \cdot NaNH_4$	0,83	1	1,32	1,50	1,90
$C_2H_3O_6 \cdot LiNH_4$	0,83	1	1,32	1,51	1,93

Die Zahlen sind nur wenig voneinander verschieden, die Dispersion ist also für die neutralen Salze ziemlich gleich.

Die Löslichkeit der sauren Salze erlaubt nicht mit

molecularen Lösungen zu arbeiten, man muss sich mit halb-molecularen Lösungen begnügen, wobei der Beobachtungsfehler freilich auf das Doppelte steigt. Auch halb-moleculare Lösungen sind bereits übersättigt für gewöhnliche Temperatur, es gelingt jedoch sie mehrere Stunden zu halten, ohne dass sie auskrystallisiren.

Das moleculare Drehungsvermögen wurde gefunden:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_4H_5O_6HNa$	34,0°	41,1°	50,9°	58,7°	71,2°
$C_4H_5O_6HLi$	32,5	39,3	49,7	56,8	69,0

Die Zahlen sind bedeutend kleiner als bei den neutralen Salzen, auch zeigte die Untersuchung verschieden concentrirter Lösungen, dass der Drehungswinkel der Concentration nicht proportional ist. Der Beobachtungsfehler wurde bei fortschreitender Verdünnung zu gross, als dass diese Beobachtungen auf Genauigkeit Anspruch machen könnten.

Die Dispersionsverhältnisse ergaben sich:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_4H_5O_6HNa$	0,83	1	1,24	1,44	1,73
$C_4H_5O_6HLi$	0,83	1	1,27	1,45	1,76

Die Zahlen stimmen mit denen für die neutralen Salze nicht mehr überein.

Ein Versuch, diese Abweichungen zu erklären, könnte auf folgende Weise gemacht werden:

Eine Röhre von $\frac{1}{2}$ m Länge gefüllt mit halb-molecularer Lösung des neutralen Salzes würde, nach den ersten Beobachtungen berechnet, die Drehungswinkel ergeben:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_5O_6Na$	11,9°	14,4°	19,2°	21,7°
$C_4H_5O_6Li$	11,3	13,5	18,1	20,5

Eine gleich lange Röhre, gefüllt mit halb-molecularer Lösung freier Weinsäure:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6H_2$	4,5°	5,5°	6,9°	8,5°

Die Summen ergeben:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6Na_2$	16,4°	19,9°	26,1°	30,2°
$C_4H_4O_6H_2$				
$C_4H_4O_6Li_2$	15,8	19,0	25,0	29,0
$C_4H_4O_6H_2$				

Nach den eben angegebenen Beobachtungen der sauren Salze lässt sich die Drehung für eine 1 m lange Röhre finden:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6HNa$	17,0°	20,6°	25,5°	29,4°
$C_4H_4O_6HLi$	16,8	19,7	24,9	28,4

Da die Differenzen zwischen den berechneten Summen und den Beobachtungen nicht sehr gross sind, so könnte man daraus schliessen, dass die sauren Salze in halb-molecularer Lösung in freie Säure und neutrales Salz zerlegt sind.

Da bei freier Weinsäure die Drehungswinkel der Concentration nicht proportional sind, so würde eine solche Annahme auch erklären, weshalb bei den sauren Salzen ein Gleiches der Fall ist.

Physik. Inst. der Univ. Leipzig, im März 1891.

V. *Halbbegrenzte Tropfen*¹⁾; von O. Lehmann;

(Hierzu Taf. IV.)

Zum Nachweis der Oberflächenspannung von Tropfen dient gewöhnlich der bekannte einfache Versuch von Plateau, bei welchem ein Oeltropfen (Mineralöl verdünnt mit Petroleum und gefärbt mit Alkanna) dem Einfluss der Schwere dadurch entzogen wird, dass man ihn in wässrigem Alkohol von genau gleichem specifischen Gewicht schweben lässt. Deformirt man den Tropfen in beliebiger Weise, so kehrt er alsbald nach dem Nachlassen der Kraft wieder in seine ursprüngliche vollkommen kugelförmige Form zurück.

Ersetzt man bei diesem Versuch den Aethylalkohol durch Amylalkohol, so bleibt jede derartige Wirkung aus, der eingebrachte Tropfen nimmt dauernd jede Gestalt an, die man ihm gibt und nach und nach werden seine Umrisse immer undeutlicher, er verwandelt sich in eine „Schlieren“, bis schliesslich die ganze Oelmasse in den Amylalkohol diffundirt ist und sich mit diesem zu einer homogenen Mischung vereinigt hat.

An der gemeinschaftlichen Grenze unbeschränkt mischbarer Flüssigkeiten ist somit eine Oberflächenspannung nicht vorhanden.

Noch einfacher kann man diesen bekannten Satz dadurch nachweisen, dass man aus einem Trichter mit sehr feiner Spitze Amylalkohol in Wasser oder in darüber geschichteten Alkohol ausfliessen lässt. Im ersteren Fall bilden sich in regelmässiger Folge kleine Tropfen, sobald man aber durch Heben des Trichters die Ausflussöffnung desselben in eine genügend alkoholreiche Schicht der Mischzone gebracht hat, erfolgt der Ausfluss plötzlich in Form von Schlieren.

Die nähere Untersuchung ergibt, dass mit zunehmender Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten die Oberflächenspannung

1) Frühere Mittheilungen hierüber: O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 12. p. 400. 1887 und Molecularphysik (Leipzig, W. Engelmann) I. p. 270. 1888.

an ihrer gemeinsamen Grenze immer kleiner wird bis sie plötzlich völlig verschwindet, wenn die Mischbarkeit unbeschränkt wird. Es möge nun beim erst besprochenen Versuche das Gefäß halb mit Amylalkohol, halb mit wässrigem gewöhnlichen Alkohol von gleichem specifischen Gewicht gefüllt und alsdann der ebenfalls auf gleiches specifisches Gewicht gebrachte Oeltropfen so eingetragen werden, dass er sich gerade an der Grenze der beiden diffus in einander übergehenden Alkohole befindet, also auf der einen Hälfte eine scharf begrenzte Oberfläche erhält auf der andern ganz allmählich in den Amylalkohol übergeht. Einen derartigen Tropfen nenne ich der Kürze halber einen „halbbegrenzten“ Tropfen. Wird, wie zu erwarten, die Oberflächenspannung der scharf begrenzten Hälfte zur Geltung kommen, und welches sind die Wirkungen, die sie hervorbringt? Oder zertheilt sich die scharfe Oberfläche beim Uebergang in die diffuse gewissermaassen in unendlich viele Oberflächen mit unendlich kleiner Spannung, sodass durch die Gesamtwirkung dieser unzählbar vielen kleinen Kräfte das Gleichgewicht aufrecht erhalten wird?

Um über diese Fragen Klarheit zu erhalten, habe ich nicht nur in dem genannten, sondern in zahlreichen ähnlichen Fällen das Verhalten halbbegrenzter Tropfen näher untersucht und gebe nachfolgend die Resultate.

I. Makroskopische Beobachtungen.

1) Alkohol (mit Chloroform), Mineralöl¹⁾ (mit Petroleum), Amylalkohol.

In einen Glastrog mit parallelen Wänden²⁾ (Dimensionen: $100 \times 100 \times 20$ mm) wurde zunächst das im Verhältniss zu den beiden anderen Flüssigkeiten wenig leichtere Alkohol-Chloroformgemisch bis zu halber Höhe eingefüllt, sodann mittelst eines langen bis auf den Boden reichenden Trichters der Amylalkohol darunter geschichtet und nun ein Tropfen des blass roth gefärbten Oels von etwa 4–8 mm Durch-

1) Oleonid von Heinrich Förster, Oelhandlung in Frankfurt a. M.

2) Oder ein in einem solchen mit Wasser gefüllten Troge stehendes Reagenzglas.

messer (mittelst einer Pipette) langsam in den Alkohol eingebracht. Derselbe nahm zunächst die Form einer vollkommenen Kugel an und blieb ruhig an der Stelle wo man ihn eingebracht hatte. Nach und nach wurde (offenbar durch Aufnahme von Chloroform, vielleicht auch durch Abgabe von Petroleum) sein spezifisches Gewicht grösser und er begann sehr langsam zu sinken, sodass er schliesslich ohne weiteres Zuthun ganz von selbst an die (ziemlich scharfe) Grenzfläche von Alkohol und Amylalkohol gelangte. Sobald er diese Grenze erreichte, trat eine plötzliche Zuckung ein, worauf er scheinbar unverändert seinen Weg abwärts weiter fortsetzte, aber nicht mehr völlig rund, sondern eine Schliere hinter sich lassend und sich allmählich gänzlich in eine solche auflösend. (Fig. 1).

Durch Verbreiterung der Mischzone von Alkohol und Amylalkohol lässt sich die als Zuckung erscheinende Bewegung so verlangsamen, dass man ihren Verlauf deutlich verfolgen kann. Man erkennt, dass von der Stelle aus, wo die Oberflächenspannung zuerst kleiner wird und schliesslich ganz verschwindet, d. h. vom untersten Punkte des Tropfens aus eine Strömung in der Oberflächenschicht stattfindet, während sich gleichzeitig auf der diametral entgegengesetzten Stelle eine Einbuchtung bildet, die sich immer tiefer in das Innere des Tropfens röhrenartig hineinzieht und sich zuweilen durch Zusammenschliessen der Ränder zu einer isolirten Blase im Innern des Tropfens umbildet, wie die Figuren 2_a bis 2_e erkennen lassen.

Die Oberfläche dieser inneren Blase stellt also einen Rest der ursprünglichen scharfen Grenzfläche des Tropfens dar, während die äussere Oberfläche immer undeutlicher wird und ihre runde Gestalt verliert, indem sie sich am oberen Ende zuspitzt und allmählich zu der schon erwähnten Schliere (Fig. 1) verlängert.

Die Bildung der inneren Blase, welche mit Alkohol gefüllt ist, ist nur ein Ausnahmefall. Gewöhnlich wird die Röhre in Fig. 2_a immer enger und verschwindet schliesslich. Zuweilen erreicht sie auch das untere Ende des Tropfens, sodass derselbe völlig durchbohrt, also in einen Ring aufgelöst erscheint. Durch die Reibung und den Widerstand,

welche die abwärtssinkende Schliere erleidet, wird die Strömung, welche die Bildung eines Wirbelrings¹⁾ anstrebt, befördert, indess bleibt es gewöhnlich bei einfacher Gabelung²⁾, welche sich zuweilen wiederholt (Fig. 3_a, 3_b), während gleichzeitig das Gebilde infolge der Diffusion immer verschwommener wird.

2) Alkohol (mit Chloroform), Petroleum (mit Schwefelkohlenstoff), Amylalkohol.

Die Erscheinungen gleichen im allgemeinen den im vorigen Fall beobachteten. Bei grossen Tropfen macht der Vorgang den Eindruck als würde die Oberflächenhaut des Tropfens nach oben hin zusammengeschoben und dann allmählich aufgelöst. Zur Bildung einer Einbuchtung oben oder zur Gabelung unten kommt es nicht. Die Schliere behält annähernd Kugelform und beginnt dann wieder aufwärts zu steigen, da offenbar der Schwefelkohlenstoff rascher in den Amylalkohol diffundiert als das Petroleum und dadurch das spezifische Gewicht des Ganzen geringer wird. Sobald die Schliere wieder bis zur Grenze des Alkohols aufgestiegen ist, erhält sie dort eine scharf begrenzte Oberfläche, die sich zur Kugel abzurunden strebt wie die Figuren 4_a, 4_b, 4_c andeuten.

Diese Rückbildung der ursprünglichen Kugel wird dadurch befördert, dass sich der aufstrebenden Schliere der Flüssigkeitswiderstand entgegenstellt, welcher eine schirmartige oder hutpilzförmige Verbreiterung derselben hervorzurufen sucht.

3) Wasser (mit Glycerin), Anilin (mit Chloroform), Salzsäures Anilin (mit Anilin).

Solange sich der Anilintropfen in der spezifisch gleich schweren Glycerinlösung befindet, ist derselbe kugelförmig. In dem Maasse, wie er sich der Lösung des salzsauren Anilins (erhalten durch Zusatz von Salzsäure zu überschüssigem

1) Vgl. O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 281. Fig. VII.

2) Analog der Entstehung von Gleitflächen unter 45° bei Pressung eines festen Körpers. Vgl. *ibid.* 2. p. 584.

Anilin) nähert, erhält er auf der Unterseite einen Auswuchs, der sich allmählich wie die Figuren 5_a, 5_b andeuten zu einer Art Wurzelwerk von Schlieren verästelt. Gleichzeitig wird die Oberfläche etwas runzelig und die lebhaftige Bewegung der Runzeln deutet heftige Strömungen nach oben an.

4) Alkohol (mit Chloroform), Wasser (mit Alkohol), Chloroform (mit Petroleumäther).

Die drei Flüssigkeiten wurden wie in den vorigen Fällen auf annähernd gleiches specifisches Gewicht gebracht, das Chloroform unter den Alkohol geschichtet und ein Wassertropfen an die Grenze gebracht. Derselbe nahm die in Fig. 6 angedeutete Form an, gegen das Chloroform sich scharf abgrenzend, gegen den Alkohol hin unter heftiger Bewegung Schlieren entsendend.

5) Alkohol (mit Chloroform), Wasser, Chloroform (mit Lavendelöl.)

Der Wassertropfen verhielt sich ähnlich wie im vorigen Falle. Allmählich bildete sich unten ein Auswuchs, welcher sich schliesslich als kugelförmiger Tropfen abschnürte und zu Boden sank, während der übrige Theil sich in eine Schliere verwandelte und aufwärts stieg (Fig. 7_a, 7_b, 7_c).

6) Petroleumäther (mit Schwefelkohlenstoff), Wasser, Alkohol (mit Chloroform).

Die Wassertropfen stiegen (obschon von gleichem specifischen Gewicht wie die beiden Mischungen) zuerst rasch aus dem Petroleumäther zum Alkohol hinunter, dann ebenso rasch von diesem wieder aufwärts. Tropfen, welche an der Grenzfläche verharren, sandten nach unten Schlieren aus, nach oben in stetiger Folge kugelförmige Tropfen, wie Fig. 8 andeutet. Zuletzt trat wie im vorigen Falle Zweitheilung ein, die schlierenentsendende Hälfte senkte sich nach unten, die scharf begrenzte stieg nach oben. Offenbar ist die Erscheinung bedingt durch Lösung von Alkohol und Chloroform in dem Wassertropfen.

In den betrachteten Fällen war das spezifische Gewicht der drei Flüssigkeiten thunlichst auf gleiche Grösse gebracht. Bei den folgenden Versuchen wurde auf diese Uebereinstimmung der Dichtigkeiten verzichtet, sodass naturgemäss die Tropfen nicht mehr genau kugelrunde Gestalt annahmen.

1) *Alkohol, Olivenöl (oder Mineralöl), Amylalkohol.*

Die Oeltropfen erhielten auf der oberen, an den Alkohol angrenzenden Fläche eine trichterförmige Vertiefung, unten einen conischen, allmählich wurzelförmige Schlieren auswendenden Auswuchs (Fig. 9). Bei Anwendung von Mineralöl statt Olivenöl erfolgte die Schlierenbildung langsamer. Bei Ersetzung des Amylalkohols durch Chloroform schnürte der Auswuchs fortdauernd Tröpfchen ab.

2) *Alkohol, Olivenöl (oder Mineralöl), Schwefelkohlenstoff mit Petroleumäther.*

An der unteren an den Schwefelkohlenstoff grenzenden Fläche der Oeltropfen bildete sich eine Höhlung, welche an Tiefe rasch immer mehr zunahm, sodass sich der Tropfen in eine Art Glocke verwandelte. Schliesslich platzte diese Glocke an der obersten Stelle und verwandelte sich in einen Ring, bei welchem sich der Process zuweilen an mehreren Stellen wiederholte. Gleichzeitig löste sich die untere Hälfte allmählich in Schlieren auf (Fig. 10).

3) *Alkohol, Chloroform (mit Amylalkohol), Wasser.*

Der Chloroformtropfen stieg zunächst vom Alkohol zum Wasser abwärts, stieg dann wieder unter heftiger Bewegung in die Höhe, spitzte sich nach oben zu und sandte dann nach oben sich wiederholt gabelnde Schlieren in den Alkohol (Fig. 11).

4) *Schwefeläther, Xylol, Alkohol mit Wasser.*

Der Xyloltropfen wurde mittelst einer Pipette in die unten befindliche Schicht von wässrigem Alkohol gebracht. Beim Aufsteigen zeigten sich an seiner Oberfläche lebhaft Strömungen, bis beim Eindringen in die schwefelätherreiche Mischzone das Ganze sich zur Schliere umgestaltete. Aehnlich verhielten sich Benzol, Terpentinöl, Lavendelöl und Zimmtöl an Stelle des Xylols.

5) *Alkohol, Benzol (mit Schwefelkohlenstoff), Glycerin.*

Der aus dem Glycerin in Alkohol aufsteigende Benzol-tropfen formte sich zu einer kleinen Glocke, welche sich schliesslich oben öffnete und Schlieren aussandte. Bei Anwendung von Chloroform statt Schwefelkohlenstoff trat Theilung des Tropfens ein oder Auf- und Absteigen wie bei Nr. 6.

Ferner wurden nachfolgende Combinationen untersucht:

- 6) *Alkohol, Benzol mit Anilin, Wasser.*
- 7) *Alkohol, Benzol mit Chloroform, Wasser.*
- 8) *Alkohol, Anilin mit Amylalkohol, Wasser.*
- 9) *Alkohol, zimmtsaurer Aethyl mit Petroleumäther, Wasser.*
- 10) *Alkohol, Terpentinöl mit Petroleumäther, Wasser.*
- 11) *Alkohol, Lavendelöl, Wasser.*
- 12) *Amylalkohol, Wasser, Glycerin mit Alkohol.*
- 13) *Mineralöl, Methylenjodid, Schwefelkohlenstoff.*

Da sich bei diesen weiteren Versuchen nichts Neues ergab, übergehe ich die Beschreibung derselben. Es sei nur erwähnt, dass im letzten Fall die durch das Oel sehr langsam herabfallenden Tropfen des Methylenjodids mit auffallender Geschwindigkeit abwärts stürzten, sobald sie in den Schwefelkohlenstoff eintraten. Es dürfte dies lediglich durch den Unterschied der inneren Reibung beider Flüssigkeiten bedingt sein.

II. Mikroskopische Beobachtungen.

1) *Wasser (blau gefärbt), Anilin, salzsaures Anilin in Anilin.*

Auf einen Objectträger wurde in die Mitte ein kleines Tröpfchen Anilin gebracht, auf die eine Seite desselben ein Tropfen Wasser (durch Zusatz einer Lösung von blauer Anilinfarbe in Glycerin gefärbt), auf die andere Seite ein Tropfen Anilinsalzlösung, erhalten durch Zubringen von Anilin zu Salzsäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages. Hierauf wurden die drei Tropfen mit einem hinreichend grossen Deckglas bedeckt, unter welchem sie sich bis zu gegenseitiger Berührung ausbreiteten. An der Grenzlinie gegen das Wasser zeigte sich der Anilintropfen scharf begrenzt, an der entgegengesetzten Seite verlief er

ganz allmählich in das angrenzende salzsaure Anilin. An der Uebergangsstelle der scharfen in die verwaschene Begrenzung zeigte sich sehr lebhafte Strömung von der letzteren zur ersteren, welche durch den in Form feiner Körnchen sich ausscheidenden blauen Farbstoff sehr deutlich sichtbar gemacht wurde. Die Strömung endete in zwei Wirbeln zu beiden Seiten der scharfen Grenze wie in Fig. 12 darzustellen versucht ist. Die äussere Form des Tropfens war infolge der störenden Wirkung der beiden Glasplatten keine sehr regelmässige. Immerhin konnte man erkennen, dass im ersten Momente eine Ausbreitung an der verwaschenen Seite stattfand, wie sie Fig. 13_a darstellt, worauf sich dann die beiden Ausbuchtungen wie in Fig. 13_b als isolirte Tropfen abschnürten.

2) *Alkohol, Mineralöl (roth gefärbt), Amylalkohol.*

Die Ausführung des Versuchs war die nämliche. Die Formen, welche der Oeltropfen successive annahm, sind in den Figuren 14_a bis 14_c dargestellt. Die beiden Auswüchse schnürten sich in diesem Fall nicht ab, sondern verlängerten sich und flossen schliesslich mit der Hauptmasse des Tropfens zusammen, sodass zwei Alkoholtropfen in die Oelmasse eingeschlossen wurden. Der Vorgang wiederholte sich zuweilen mehrmals, sodass immer mehr Alkoholtropfen in das Oel hineinwanderten.

3) *Mineralöl (roth), Methylenjodid (blau), Schwefelkohlenstoff.*

Zur Färbung des Methylenjodids wurde demselben violette Anilinfarbe zugesetzt, welche sich darin mit blauer Farbe auflöste. An der Uebergangsstelle der verwaschenen in die scharfe Grenze zeigte sich reichliche Tröpfchenabscheidung, wie sie Fig. 15 andeutet. Die Tröpfchen befanden sich in lebhafter Strömung in der Richtung der beiden einander gegenüberstehenden Pfeile, d. h. senkrecht auf die scharfe Trennungsfläche zu, wo sie verschwanden. Die Entstehung derselben erklärt sich so, dass an der verwaschenen Grenze Diffusion der drei Flüssigkeiten eintritt und die entstandenen Lösungen durch die Strömung gegen die scharfe Grenze (zwischen Methylenjodid und Oel) fortgeführt werden, wo sie sich mit den beiden reinen Flüssigkeiten mischen und dadurch einen Niederschlag des einen Bestandtheils veranlassen.

So entsteht beim Eintritt des ölhaltigen Schwefelkohlenstoffs in das Methylenjodid ein Niederschlag feiner Oeltröpfchen und bei der Mischung des methylenjodidhaltigen Schwefelkohlenstoffs mit Oel ein Niederschlag von Methylen-tröpfchen.

Dass sich nun diese Tröpfchen senkrecht zur Strömungsrichtung der umgebenden Flüssigkeiten gegen die Contactfläche derselben bewegen, dürfte darauf beruhen, dass die Oberflächenspannung derselben nicht überall gleich ist. Denkt man sich z. B., wie Fig. 16 andeutet, in eine Capillarröhre einen Tropfen einer Flüssigkeit (etwa Methylenjodid) im Innern einer zweiten (etwa Oel) und vermindert von der einen Grenzfläche die Oberflächenspannung (etwa durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff zum Oel), so muss sich der Tropfen infolge des Druckes der Oberflächenspannung am anderen Ende in der Richtung gegen das erstere hin fortbewegen.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich übrigens auch bei anderen Präparaten, worauf nur hingewiesen werden soll.

Wandert ein Tröpfchen Methylenjodid durch die diffuse Mischzone zwischen Oel und Schwefelkohlenstoff, so erleidet es an der Stelle, wo die unbeschränkte Mischbarkeit eintritt, plötzlich die in den Figuren 17_a bis 17_d dargestellten Wandlungen, d. h. die Oberfläche dehnt sich vom verwaschenen Ende aus und sucht sich am entgegengesetzten zusammenzuziehen. Die Masse des Tropfens kann aber diesem Bestreben nicht folgen, es tritt deshalb Krümmung ein derart, dass die verwaschene Oberfläche convex, die andere concav wird. Bei besonders grossen Tropfen tritt diese Deformation nur local ein, wie Fig. 18 zeigt.

4) *Mineralöl (roth), Methylenjodid (blau), Monobromnaphthalin.*

Bei dieser Zusammenstellung beobachtet man häufig eine Zwischenform zwischen der Tropfenabscheidung wie im vorigen Fall und der Tropfenabschnürung und -aufnahme wie bei Fall 1 und 2. Die Figuren 19_a bis 19_d zeigen verschiedene aufeinanderfolgende Zustände einer Partie in der Nähe der Grenze der scharfen Oberfläche. Durch die gegen diese Grenze gerichtete Strömung in der Mischzone wird in die obere, vorwiegend Bromnaphthalin enthaltende Schicht immer mehr Oelmischung eingebracht, welche bewirkt, dass an ein-

zelnen Stellen der verwaschenen Grenze zwischen Methylenjodid und Bromnaphtalin scharfe Begrenzung auftritt. Diese Stellen gestalten sich zu Einbuchtungen, vertiefen sich immer mehr und schnüren schliesslich Tropfen ab, die ähnlich wie die Tröpfchen im vorigen Fall sich immer mehr der scharfen Grenze zwischen Methylenjodid und Oel nähern und dort verschwinden.

Zuweilen unterbleibt die Abschnürung der Tropfen, die Einbuchtung verlängert sich bis zur scharfen Grenze und führt so eine Zerlegung der Methylenjodidmasse in einzelne Abtheilungen herbei. Auch isolirte, ringsum scharf begrenzte Tropfen können ähnliche Einbuchtungen erhalten und in Theile zerfallen. So stellen die Figuren 20_a bis 20_c die freiwillige Dreitheilung eines ursprünglich runden Tropfens dar.

Gelangt an einer Stelle der scharfen Grenzfläche das Methylenjodid etwa infolge Bewegung der Flüssigkeit an einem Punkte mit dem Bromnaphtalin in Berührung, so tritt dort gewissermaassen explosionsartige Ausströmung in letzteres ein, wie Fig. 21 zeigt.

Kommt das Bromnaphtalin von der entgegengesetzten Seite gegen die scharfe Grenze des Methylenjodids heran, so breitet es sich auf dieser aus und veranlasst durch Verminderung der Oberflächenspannung die Bildung von Auswüchsen wie bei Fig. 22, wobei ebenfalls Einschliessung oder Abschnürung von Tropfen stattfinden kann.

5) *Alkohol (roth), Methylenjodid (blau), Chloroform.*

Man kann hier zuweilen sehr schön das Aufreissen der Methylenjodidtröpfchen bei Berührung mit Chloroform sehen (Fig. 23_a bis 23_c). Der ursprünglich kreisförmige Tropfen verwandelt sich analog wie bei Fall 1 in einen mehr oder minder langgestreckten halbbegrenzten. Die geradlinige Form Fig. 23_c scheint die stationäre zu sein, wie denn auch in der That kein Grund vorhanden ist, weshalb sich die geradlinige (ebene) scharfe Grenzfläche nach der einen oder anderen Seite krümmen sollte. Wenn dies häufig doch geschieht, so ist es eine Folge der Trägheit, welche zu einer mehr oder minder starken Einbiegung der scharfen Grenze führt. Aehnlichen Verlauf nahm die Erscheinung bei Anwendung von Aceton

statt Chloroform oder Monobromnaphtalin statt Methylenjodid.

6) *Alkohol (roth), Methylenjodid (blau), Benzol.*

Hierbei wurde besonders das Eintreten der Tröpfchen in die nahezu gerade scharfe Grenze (welches schon unter Nr. 8 erwähnt wurde) näher verfolgt. Die Figuren 24_a und 24_b zeigen einen völlig und einen halbbegrenzten Tropfen vor und unmittelbar nach dem Zusammenfließen. Man sieht, dass der halbbegrenzte hierbei heftig deformirt wird, indem sich eine bei dem erfolgenden Platzen des eindringenden Tropfens wie bei diesem allein eine Einbuchtung bildet, welche allmählich wieder verschwindet. Dieselbe Erscheinung, nur entsprechend schwächer, zeigt sich bei grösserer Ausdehnung des halbbegrenzten Tropfens (Fig. 25).

7) *Alkohol (roth), Methylenjodid, Essigäther (violett).*

Die Strömungen sind äusserst lebhaft. Das Aufbrechen der Tropfen erfolgt fast explosionsartig. Am besten bringt man zunächst Alkohol und Essigäther unter ein grosses flaches Deckglas und lässt dann ein Tröpfchen Methylenjodid durch den Alkohol bis zur Grenze herabsinken.

8) *Chloroform (violett), Wasser (grün), Alkohol (roth).*

Da, wo der Alkohol mit der Grenze von Chloroform und Wasser in Berührung kommt, stellt sich lebhafte Contactbewegung (Ausbreitung) ein, etwa wie sie Fig. 26 andeutet. Die auftreffende Spitze des Alkoholstrahles erzeugt eine Einbuchtung der Oberfläche des Chloroformtropfens, welche häufig mit völliger Durchschneidung des letzteren endet. Wird die Alkoholzuströmung reichlicher, so verschwindet die Grenze zwischen Alkohol und Chloroform und man erhält einen halbbegrenzten Tropfen von der Form Figur 27.

9) *Amylalkohol, Methylenjodid (grün), Lavendelöl (roth)*

10) *Zimmtäthyläther, Wasser (violett), Alkohol (roth).*

11) *Benzol, Monobromnaphtalin, Alkohol (roth).*

12) *Chloroform (violett), Anilin (grün), Petroleum (roth).*

13) *Zimmtäthyläther, Methylenjodid, Aceton.*

14) *Chloroform (violett), Glycerin, Alkohol (roth).*

15) *Wasser, Anilin, Alkohol (blau).*

- 16) *Anilin (grün), Mineralöl, Benzol (roth).*
- 17) *Alkohol, Aether (roth), Wasser (violett).*
- 18) *Amylalkohol mit Alkohol, Wasser, Glycerin mit Alkohol.*
- 19) *Glycerin (grün), Lavendelöl, Alkohol (roth).*
- 20) *Glycerin (grün), Zimmtäthyläther, Alkohol (roth).*
- 21) *Glycerin (grün), Anilin, Alkohol (roth).*
- 22) *Anilin (grün), Monobromnaphtalin, Mineralöl (roth).*
- 23) *Glycerin (blau), Zimmtöl, Aceton.*
- 24) *Glycerin (roth), Amylalkohol, Alkohol (violett).*
- 25) *Anilin (grün), Mineralöl (roth), Terpentinöl.*
- 26) *Chloroform (violett), Anilin (grün), Petroleumäther (roth).*

Die Untersuchung dieser weiteren Combinationen ergab nichts wesentlich neues, weshalb auf deren eingehendere Beschreibung verzichtet werden soll.

III. Resultate.

Sowohl die makroskopischen wie die mikroskopischen Versuche lassen folgendes erkennen:

1) Halbbegrenzte Tropfen vermögen mehr oder minder lange Zeit zu bestehen. Sie stellen indess keinen Gleichgewichtszustand dar, insofern abgesehen von der Diffusion an der offenen (allmählich in das angrenzende Medium übergehenden) Seite continuirliche Strömung an der geschlossenen Seite von den Rändern gegen die Mitte zu stattfindet.

2) Die Ursache dieser Strömung ist in Kräften zu suchen, welche in der Oberfläche wirken (Oberflächenspannung). Inwieweit der Oberfläche benachbarte Flüssigkeitsschichten an der Strömung theilnehmen, d. h. bis zu welcher Tiefe die Strömung in die beiden aneinandergrenzenden Flüssigkeiten eindringt, ist durch die innere Reibung derselben bedingt. Je grössere die letztere, um so grösser wird (bei gleicher treibender Kraft) die in Bewegung gesetzte Masse, um so kleiner die Geschwindigkeit.

3) Ist der halbbegrenzte Tropfen zwischen Glasplatten eingeschlossen, so kommt ausserdem die capillare Einwirkung der Glasoberfläche, sowie die Reibung an letzterer in Betracht. Häufig wird die Geschwindigkeit der Strömung hierdurch so gering, dass sie selbst mikroskopisch nicht mehr

wahrnehmbar wird, obschon durch das Mikroskop Geschwindigkeiten in gleichem Maasse vergrössert werden wie Längen.

4) Durch die Strömung an der Oberfläche wird eine Mischung der Flüssigkeiten hervorgebracht, welche in der Regel die Entstehung eines Tröpfchenniederschlages zu beiden Seiten der scharfbegrenzten Seite am Umfange derselben bedingt. Bei langsamer Strömung reducirt sich dieselbe auf Abschnürung vereinzelter grösserer Tröpfchen, bei lebhafter Strömung entsteht eine „Emulsion“.

5) Verwandelt sich ein vollkommen begrenzter Tropfen in einen halbbegrenzten, so deformirt er sich derart, dass sich der Rest der scharfbegrenzten Oberfläche zunächst ohne erhebliche Aenderung ihrer Grösse zu einer Ebene umbildet. Häufig setzt sich aber infolge der Trägheit der bewegten Massen die Bewegung weiter fort, sodass sich die Fläche nach der entgegengesetzten Seite krümmt, zuweilen so stark, dass sich ihre Ränder vereinigen, also der halbbegrenzte Tropfen in eine Hohlkugel übergeht, deren innere Begrenzung scharf, deren äussere Begrenzung verwaschen ist.

6) Ein halbbegrenzter Tropfen mit concaver scharfer Grenzfläche hat die Fähigkeit sich in einen Ring zu verwandeln, der innen scharf begrenzt ist, aussen verschwommen. Ist der Tropfen zwischen Glasplatten eingeschlossen, so entstehen statt des Ringes zwei einzelne halbbegrenzte Tropfen, welche die scharfen Grenzflächen einander zuwenden.

7) Tritt eine Schliere in ein anderes Medium, welches die Bildung einer scharfen Grenzfläche bedingt, so entsteht zunächst eine ebene, verschwommen endigende Oberfläche, welche sich aber mit zunehmender Ausdehnung immer mehr wölbt und dann rasch zu einer Kugel zusammen zieht, worauf sich der Vorgang wiederholt. Die Schliere verwandelt sich also in eine Anzahl aufeinander folgender Kugeln.

IV. Gastropfen (Definition des Gaszustandes).

Unter bekannten Umständen kann ein flüssiger Körper continuirlich in ein Gas übergeführt werden. Demgemäss sind auch halbbegrenzte Tropfen denkbar, welche an der offenen Seite in ein Gas übergehen.

Die Entstehung eines solchen Tropfens kann man sich wohl am einfachsten bei der fortschreitenden Abkühlung eines gasförmigen Weltkörpers denken, welcher beispielsweise in der einen Hälfte aus reiner Kohlensäure, in der anderen aus einem Gemisch von Kohlensäure und Luft besteht. Im Mittelpunkt möge der Druck infolge der Schwere der überlastenden Schichten grösser als der kritische Druck der reinen Kohlensäure sein. Sinkt die Temperatur unter die kritische Temperatur der reinen Kohlensäure, so muss im Centrum Condensation, d. h. Bildung eines Tropfens flüssiger Kohlensäure eintreten, welcher aber nicht ringsum scharf begrenzt ist, sondern nach der lufthaltigen Seite hin continuirlich in das gasförmige Gemisch von Luft und Kohlensäure übergeht, da für dieses die kritische Temperatur niedriger liegt.

Ganz wie im Falle flüssiger halbbegrenzter Tropfen wird ausser der Diffusion, welche die Verschiedenheiten auszugleichen strebt, eine Strömung längs der Oberfläche eintreten, welche sowohl der flüssigen wie der gasförmigen Kohlensäure lufthaltige Kohlensäure zuführt. Die Folge davon wird sein, dass aus der flüssigen Kohlensäure an den Rändern der scharfen Begrenzung fortdauernd Luftblasen aufsteigen und dass die Ausdehnung dieser scharfen Grenze immer mehr abnimmt, bis sie gänzlich verschwunden ist.

Von besonderem Interesse erscheint in diesem Falle die Frage, wie soll der halbbegrenzte Tropfen bezeichnet werden, wo befindet sich die Grenze zwischen Flüssigkeit und Gas und gibt es auch Gastropfen?

Früher unterschied man zwischen tropfbar- und elastisch-flüssigen Flüssigkeiten.

Ein gasförmiger Körper unterscheidet sich hiernach von einem flüssigen dadurch, dass er nicht im Stande ist Tropfen zu bilden. Versuchen wir diese Definition auf den vorliegenden Fall anzuwenden, so wäre der Kohlensäuretropfen, falls er von reiner Kohlensäure umgeben ist, als flüssig zu bezeichnen, wenn er dagegen an das Gasgemisch angrenzt als Gas. Man erkennt, dass dies widersinnig ist, die Bezeichnung des Aggregatzustandes einer Substanz kann nicht davon abhängig sein, an welches Medium dieselbe angrenzt.

Die Schwierigkeit wird umgangen, wenn man nach dem Vorgange von Andrews die Isotherme der kritischen Temperatur als Grenze zwischen Flüssigkeits- und Gaszustand festsetzt, insofern damit ausgesprochen wird, dass das angrenzende Medium (Dampf) gleiche (atomistisch-)chemische Zusammensetzung haben soll. Bedenken, die sich hiergegen geltend machen lassen, dass z. B. beim Sieden von Gemengen, deren Aggregatzustand doch ebenfalls der Benennung zugänglich sein muss, der Dampf im allgemeinen nicht die gleiche chemische Zusammensetzung hat, oder dass zähflüssiger Schwefel an den chemisch gleich zusammengesetzten leichtflüssigen angrenzend keine Oberflächenspannung zeigt, wohl aber an gasförmigen angrenzend u. dergl. sind praktisch ohne Bedeutung. Sie kommen ganz ausser Betracht, wenn man diejenige Definition des Gaszustandes zu Grunde legt, welche ich in meinem Buche über Molecularphysik 2 gewählt habe, die als unterscheidendes Merkmal zwischen Flüssigkeiten und Gasen den *Mangel von Cohäsion* bei letzteren feststellt. Hierbei ist freilich eine mit der üblichen nicht ganz übereinstimmende Definition der Cohäsion nöthig.

Aus dem Umstande, dass bei Compression eines Gases etwas mehr Wärme auftritt, als der aufgewendeten Arbeit entspricht, hat man auf Grund der Anschauungen der kinetischen Gastheorie den Schluss gezogen, dass eine anziehende Kraft zwischen den Gasmoleculen thätig sein müsse und diese als Cohäsion bezeichnet. Hiernach wäre es geradezu unzulässig Gase als solche Körper zu definiren, welche keine Cohäsion besitzen. Es ist indess leicht ersichtlich, dass der Ueberschuss an Wärme nur ein Maass für verlorene potentielle Energie gibt, welche ebensogut chemischer wie mechanischer Natur sein kann, also z. B. dadurch verloren gehen kann, dass sich vereinzelt einfache Molecüle zu Complexen von je zwei oder drei vereinigen ohne dass deswegen eine Anziehungskraft zwischen den Molecülen auftritt.¹⁾ Man kann also nicht behaupten, dass die Existenz einer Cohäsion in obigem Sinne nachgewiesen sei. Abgesehen hiervon dürfte es sich aber schon deshalb nicht empfehlen diese Definition der Cohäsion zu Grunde zu legen, weil sie sich nicht an-

1) Vgl. Molecularphysik 2. p. 201.

schliesst an die seit langer Zeit für feste und flüssige Körper gebräuchliche, nach welcher man darunter immer den Widerstand des Körpers gegen Zerreiſung versteht, welcher sich keineswegs direct aus der Anziehungskraft der Molecüle ergibt, sondern in Wirklichkeit (d. h. nach den Vorstellungen der Moleculartheorie) aus der vereinten Wirkung von molecularer Anziehung und Abstossung (d. h. Stosswirkung beim Zusammentreffen) der Molecüle hervorgeht.

Je kleiner die zum Zerreiſen eines Körpers nöthige Zugkraft (bei *gleichförmiger Vertheilung auf der Oberfläche*)¹⁾ ist, um so kleiner ist die Cohäsion. Sie ist = 0, wenn schon die kleinste Kraft zum Zerreiſen des Körpers ausreicht.

Zeichnet man nun die Curve, welche die Zustandsgleichung eines verflüssigten Gases (nach Andrews, van der Waals u. a.) darstellt, so erkennt man leicht, dass im allgemeinen ein Zug auf eine Flüssigkeit im gewöhnlichen Sinne überhaupt nicht ausgeübt werden kann. Erst unter einer gewissen Temperatur tritt der Fall ein, dass die Zustandscurve, wie sie kurz benannt sein mag die Abscissenaxe schneidet, d. h. dass es möglich ist den Siedeverzug bis zu negativen Drucken fortzusetzen.

Fasst man also Cohäsion in diesem Sinne auf, so ist gemäss der Definition der Gase als Körper ohne Cohäsion nicht die Isotherme der kritischen Temperatur die Grenzlinie zwischen Flüssigkeits-(Dampf-) und Gaszustand, sondern diejenige Zustandcurve *abcd* Fig. 28, welche die Abscissenaxe gerade tangirt. Nur das schraffierte Gebiet der Fig. 28 entspricht dem Flüssigkeits- und Dampfzustand; demgemäss gäbe es also Gase, welche sieden und Tropfen bilden können und es wäre möglich auch von einer Oberflächenspannung der Gase zu reden.

Nachdem man nun allgemein den Mangel einer Oberflächenspannung als charakteristisch für Gase betrachtet, ist ersichtlich, dass auch die gewöhnliche Definition der Cohäsion auf Schwierigkeiten stösst. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, habe ich in meiner Molecularphysik den Begriff der Cohäsion von Flüssigkeiten in geeigneter Weise modificirt.

1) Bei Bestimmung der Zugfestigkeit wirkt die Kraft nur nach einer Richtung. Zugfestigkeit ist also nicht ohne weiteres der Cohäsion gleich zu setzen.

Um die Cohäsion einer Flüssigkeit zu messen, ist es nöthig, dieselbe in das Vacuum eines Barometers zu bringen und zu messen, welchen Zug sie auszuhalten vermag, d. h. wie weit sich der Druck unter die Dampftension erniedrigen lässt, ehe der eintretende Siedeverzug durch plötzliches Zerreißen der Flüssigkeit aufgehoben wird.¹⁾ Soll direct die Quecksilbersäule des Barometers diesen Druck angeben, so wäre es nöthig auf die Quecksilberfläche im offenen Gefäss den Druck des gesättigten Dampfes der betreffenden Substanz wirken zu lassen²⁾, oder bei Ausführung des Versuches auf die äussere Quecksilberoberfläche dieselbe Substanz aufzubringen, welche sich auch über der inneren befindet.

Hierdurch sind alle Zweifel über die chemische Gleichheit der beiden Substanzen beseitigt, denn auch z. B. im Falle eines Gemenges ist die Erfüllung dieser Bedingung möglich, da das auf das äussere Quecksilber wirkende Medium nicht nothwendig dampfförmig sein muss, sondern genau den gleichen Aggregatzustand besitzen kann wie das innere. Praktisch kommt dies natürlich darauf hinaus, dass der äussere Druck gleich dem inneren sein muss, einerlei wodurch er erzeugt wird. Am bequemsten wird man in einem geeigneten Compressionsapparat (z. B. dem Cailletet'schen) die Substanz zunächst zur homogenen Flüssigkeit verdichten und dann bei abnehmendem Druck beobachten, wie weit sich der Druck unter die normale Dampftension erniedrigen lässt, ohne dass der Siedeverzug verschwindet. Je näher die Temperatur der kritischen ist d. h. derjenigen, bei welcher die Substanz als Gas bezeichnet werden muss, um so kleiner wird sich die Grösse der so gemessenen Cohäsion ergeben und bei der kritischen Temperatur selbst ist sie = 0. Definiert man die Cohäsion in solcher Weise d. h. als das Maximum des Siedeverzugs bei Druckerniedrigung, so stimmt die neue Definition des Gaszustandes mit derjenigen von Andrews vollkommen überein, es gibt keine Gastropfen.

Karlsruhe, März 1891.

1) Vgl. Molecularphysik 1. p. 244.

2) Ibid. p. 213. Dort findet sich ein Versehen, welches nach vorstehendem in leicht ersichtlicher Weise berichtigt werden muss.

**VI. Ueber die Abhängigkeit der Elasticität des
Kautschuks von der Temperatur;
von Johannes Russner.**

Die eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften des Kautschuks scheinen zuerst von Gough¹⁾, und zwar schon im Jahre 1806, bemerkt worden zu sein. Er beobachtete, als er einen Streifen dieser Substanz an die Lippen brachte und plötzlich ausdehnte, dass sich der Kautschuk bei dieser Dehnung ziemlich auffällig erwärmte, und dass ein durch ein Gewicht gespannter Kautschukstreifen beim Erwärmen kürzer, bei Abkühlung wieder länger wurde.

Joule²⁾ hat die Versuche Gough's, welche längere Zeit hindurch theils ganz vergessen, theils nur unvollkommen bekannt waren, mit vulkanisirtem Kautschuk wiederholt. Bei geringen Dehnungen zeigte sich, ähnlich wie bei anderen Substanzen, eine Abnahme der Temperatur, und erst bei grösserer Dehnung fand Erwärmung statt. Villari³⁾ hat diese Versuche von Joule wiederholt und bestätigt gefunden. Als neue Thatsache nahm er wahr, dass die Temperaturerhöhung beim Ausziehen grösser ist als die Temperaturerniedrigung beim Zusammenziehen. Diese Eigenthümlichkeit findet nach Villari darin ihre Erklärung, dass ein gedehnter Kautschukstreifen nach Entfernung der spannenden Gewichte nie ganz die alte Länge wieder annimmt; beim Zusammenziehen wird demnach eine geringere Kraft entwickelt, als beim Ausdehnen. Vielleicht finden auch beim Ausziehen Reibungen der in neue Lagen übergehenden Molecüle statt, welche eine Vermehrung der producirtten Wärme veranlassen.

Ein anderer Erklärungsversuch letzterer Erscheinung wäre folgender. Wird Kautschuk stark gedehnt, so findet in der Längsrichtung Ausdehnung, in der dazu senkrechten

1) Gough, Nicholson's Journ. 13. p. 805. 1806.

2) Joule, Phil. Mag. 8. p. 355 1857.

3) Villari, Pogg. Ann. 144. p. 274. 1871.

Richtung Verdichtung statt. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass die bei der Verdichtung auftretende Erwärmung grösser ist, als die Abkühlung durch die Ausdehnung. Entfernt man jetzt die dehnende Kraft, so findet bei der Zusammenziehung in der Längsrichtung Erwärmung und in der Querrichtung Abkühlung statt. Da nun der Kautschuk nicht sofort auf seine ursprüngliche Länge zurückgeht, wird die bei der Verkürzung auftretende Abkühlung in der Querrichtung geringer sein, als die vorher erfolgte Erwärmung, es bleibt eine Temperaturerhöhung im Vergleich zur anfänglichen Temperatur.

Die Verkürzung des gespannten Kautschuks bei Erwärmung erklärt Schmulewitsch¹⁾ durch die Annahme, dass die Wärme einerseits den Kautschuk in normaler Weise ausdehne, gleichzeitig aber seinen Elasticitätsmodul vergrössere. Er fand seine Annahme durch einen Versuch bestätigt, indem die Spannung einer Saite, welche mit dem Kautschuk in Verbindung war, grösser wurde, als man den Kautschuk erwärmte. Exner²⁾ bestimmte durch Versuche die Schallgeschwindigkeit im Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen und fand eine beträchtliche Abnahme derselben, woraus die Abnahme der Elasticität des Kautschuks mit der Temperatur folgt. Durch Belastung von verschiedenen Kautschukcylindern und Messung der dabei eingetretenen Verlängerungen, habe ich den Elasticitätsmodul bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gefunden, dass derselbe mit steigender Temperatur ausserordentlich rasch abnimmt.³⁾

Da nun nach zwei verschiedenen zuverlässigen Methoden gefunden worden ist, dass der Elasticitätsmodul von Kautschuk mit zunehmender Temperatur ebenso kleiner wird, wie der anderer fester Körper, muss das Resultat von Schmulewitsch unrichtig sein, welches auch folgende Ueberlegung bestätigt. Verhindert man die Verlängerung eines festen Körpers bei Erwärmung, so übt derselbe einen Druck aus. Um die Grösse dieses Druckes zu erfahren, braucht man nur auszurechnen, welche Kraft erforderlich wäre, um die Länge eines Körpers nach Erwärmung, auf die anfängliche Länge

1) Schmulewitsch, Pogg. Ann. 144. p. 280. 1871.

2) Exner, Wien. Ber. 69. p. 1.

3) Russner, Carl's Rep. 18. p. 206. 1882.

vor Erwärmung zu bringen. Hierbei muss der Elasticitätsmodul der Endtemperatur genommen werden. Ebenso verhält es sich beim Kautschuk. Soll gespannter Kautschuk seine Länge bei Erwärmung beibehalten, sich somit nicht verkürzen, so muss die Belastung vergrössert werden. Bei dem Versuche von Schmulewitsch konnte der an einer Saite befestigte Kautschuk sich nicht verkürzen, die Spannung der Saite musste daher grösser werden.

Von anisotropen Körpern, den Krystallen, ist uns bekannt, dass sich dieselben im allgemeinen durch Erwärmung sehr stark und in der Richtung der Axen verschieden ausdehnen, und dass in einzelnen Fällen nach einer Richtung eine Contraction eintritt. Für kleine Längenänderungen verhält sich nach den Versuchen von Joule der Kautschuk ganz so, wie die anderen festen Körper. Wird aber Kautschuk stark gedehnt, so ist leicht einzusehen, dass seine Elasticitätsverhältnisse in der Längs- und Querrichtung verschiedene werden. Der isotrope Kautschuk im ungedehnten Zustande verwandelt sich durch Dehnung in einen anisotropen Körper, die Wärmeausdehnung wird nach verschiedenen Richtungen verschieden gross und bei einer bestimmten Dehnung wird auch nach einer Richtung Verkürzung eintreten. Diese natürliche Erklärung für das Verhalten des gespannten Kautschuks habe ich vor acht Jahren gegeben¹⁾, ohne dass mir eine Abhandlung von Kundt bekannt war, welche dieser Erklärung grosse Wahrscheinlichkeit gibt. Kundt²⁾ hat durch Versuche nachgewiesen, dass gespannter Kautschuk Dichroismus zeigt, somit ein anisotroper Körper ist. Fizeau³⁾ hat gefunden, dass solche Körper sich in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme ganz ebenso verhalten, wie in Bezug auf Lichterscheinungen.

Der gespannte Kautschuk muss sich demnach bei Erwärmung in der Längs- und Querrichtung verschieden ausdehnen und meine oben gegebene Erklärung ist nach diesen Betrachtungen richtig. Ich war daher nicht wenig überrascht,

1) Russner, Carl's Rep. 18. p. 216. 1882.

2) Kundt, Pogg. Ann. 151. p. 125. 1874.

3) Fizeau, Pogg. Ann. 128. p. 564. 1866; 132. p. 292. 1867; 135. p. 372. 1868.

als in diesen Annalen eine Abhandlung von Graetz⁴⁾ erschien, in welcher die Erklärung von Schulewitsch als die richtige hingestellt wird. Da ich zu dieser Zeit mit anderen Arbeiten beschäftigt war, konnte ich erst jetzt auf dieselbe zurückkommen.

Graetz bestimmte nach der Methode der Torsionsschwingungen den Torsionsmodul F in seiner Abhängigkeit von der Temperatur. Die Beziehung zwischen diesem und dem Elasticitätsmodul E ist:

$$F = \frac{E}{2(1 + \mu)}.$$

Da sich μ , die Verminderung des zur Zugrichtung senkrechten Durchmessers nach Versuchen nicht erheblich ändert, so ist die Abhängigkeit von F und E von der Temperatur die gleiche.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass der Kautschukfaden an beiden Enden zwischen zwei kleine Messingplatten eingeklemmt wurde. Die oberen Platten waren an einem Eisencylinder befestigt, der in einen an der Wand befestigten Arm eingeschraubt war. An die unteren Platten waren Backen eines Holzcyinders befestigt, der an seinem unteren Ende fest in den röhrenförmigen Ansatz einer Hohlkugel aus Messing passte. Die hohle Messingkugel konnte durch ein seitlich vorhandenes Loch mehr oder weniger mit Sand oder Eisenfeilspänen gefüllt werden, um passende Spannungen und Längen der Kautschukfäden hervorzubringen. Die Kautschukfäden befanden sich in dem Hohlraume eines Ringcyinders von Blech, der mit Wasser von 55—60° gefüllt und der allmählichen Abkühlung überlassen wurde. Die Beobachtungen brauchten sich zur Bestimmung von dF/dT nur auf die Schwingungsdauer zu beziehen, die aus acht bis zwanzig Schwingungen abgeleitet wurde. Als zugehörige Temperatur wurde das Mittel aus den Temperaturen bei Beginn und Schluss des Beobachtungssatzes angenommen.

Es wurden zwei verschiedene Fäden von rothem Kautschuk, zwei desgleichen von grauem und zwei von schwarzem Kautschuk der Beobachtung unterzogen. Diese sechs Be-

4) Graetz, Wied. Ann. 28. p. 354. 1886.

obachtungen an verschiedenen Kautschukfäden ergaben ausnahmslos eine beträchtliche Abnahme der Schwingungszeit und somit ein Wachsen des Torsionsmodul mit steigender Temperatur. Graetz nimmt nun nach diesen Versuchen an, dass der isothermische Elasticitätsmodul des Kautschuks mit wachsender Temperatur zunimmt, wie dies Schmulewitsch schon aus seinen Versuchen gefunden hat. In Wirklichkeit dehnt sich somit der Kautschuk wie alle Körper mit wachsender Temperatur aus; die gleichzeitige Zunahme des Elasticitätsmodul aber führt die wirkliche Ausdehnung in in eine scheinbare Zusammenziehung über.

Betrachtet man jedoch diese Versuche etwas genauer, so findet man, dass dieselben nicht unter allen Umständen das ergeben, was Graetz gefunden hat; der Torsionsmodul kann mit steigender Temperatur abnehmen, obzwar die Schwingungszeit kleiner wird. Der Torsionsmodul F wird nach der Formel berechnet:

$$F = \frac{2\pi}{g} \cdot \frac{Kl}{t^2 r^4}.$$

In dieser Formel bedeutet l die Länge des Kautschukfadens, r seinen Halbmesser, K das Trägheitsmoment des schwingenden Gewichtes bezogen auf die Drehungsaxe, t die Schwingungsdauer in Sekunden.

Graetz beobachtete z. B. die Schwingungsdauer bei der 5. Versuchsreihe zu 33,838 Sekunden, als der Kautschuk eine Temperatur von $52,1^\circ$ hatte. Jetzt wurde der Kautschuk der Abkühlung überlassen; die anfängliche Länge von 302 mm bei $52,1^\circ$ verlängerte sich bis 20° abgekühlt um 2,5 mm und die Schwingungsdauer betrug jetzt 35,357 Sekunden. Das Volumen des gespannten Kautschuks nimmt nun mit sinkender Temperatur ebenso ab, wie dieses bei anderen Körpern der Fall ist. Wenn hierbei eine Verlängerung eintritt, muss nothwendiger Weise der Durchmesser kleiner werden; die neue Länge nach der Abkühlung ist somit $l(1 + \alpha t)$ und der neue Radius $r(1 - \beta t)$, wenn α und β die Ausdehnungscoëfficienten in der Längs- und Querrichtung bedeuten. Der Torsionsmodul F_1 bei niederer Temperatur ist dann:

$$F_1 = \frac{2\pi K}{g} \frac{l(1 + \alpha t)}{t_1^2 r^4 (1 - \beta t)^4}.$$

Nimmt man für β einen grösseren Werth als den Coëfficienten für ungedehnten Kautschuk, weil die Verkleinerung des Halbmessers durch die Temperaturerniedrigung und wegen der dabei stattfindenden Verlängerung des Kautschuks bewirkt wird, so wird nach obigen Formeln F_1 grösser als F , der Torsionsmodul somit auch in niedriger Temperatur grösser als in höherer Temperatur.

Bei dem gedehnten Kautschuk ist nach Kundt die Elasticität in der Längs- und Querrichtung verschieden. Bestimmt man von demselben den Torsionsmodul, so ist derselbe nur ein mittlerer Werth für die Elasticität des gespannten Kautschuks und zur Erklärung der Zusammenziehung bei Erwärmung nicht zu gebrauchen, da hierbei nur die Elasticität in der Längsrichtung in Betracht kommt.

Mit dem Begriffe Elasticitätsmodul steht auch der Begriff Festigkeitsmodul im Zusammenhange; je grösser der Elasticitätsmodul eines Körpers ist, desto grösser ist auch sein Festigkeitsmodul. Die Wahrnehmung, dass Kautschuk bei Erwärmung grössere Festigkeit erlangt, ist wohl noch von Niemandem gemacht worden. Meine, schon vor langer Zeit gegebene Erklärung für das Verhalten von gespanntem Kautschuk, ist somit durch die Versuche von Graetz nicht widerlegt worden.

Nachdem nun die Folgerungen aus den Graetz'schen Versuchen nicht zutreffen, ist auch dessen Angriff auf die Richtigkeit einer theoretischen Betrachtung von Dahlander¹⁾ hinfällig geworden. Dahlander hat nachgewiesen, dass sich theoretisch zwischen der Grösse $d\alpha/dP$, d. i. der Zunahme des Ausdehnungscoëfficienten mit der Spannung und der Grösse dE/dT , d. i. der Zunahme des Elasticitätsmodul mit der Temperatur eine Beziehung finden lasse. Diese Beziehung zwischen $d\alpha/dP$ und dE/dT verlangt, dass diese beiden Grössen entgegengesetzte Vorzeichen haben, dass also mit wachsender Temperatur der Elasticitätsmodul eines Körpers abnimmt. Für Metalldrähte hat Dahlander seine Formel bestätigt gefunden, welche nun auch für das Kautschuk stimmt.

1) Dahlander, Pogg. Ann. 145. S. 147. 1872.

Durch die Versuche von Graetz veranlasst, dieser Frage nochmals näher zu treten, habe ich wieder an verschiedenen Kautschuksorten und bei verschiedenen Temperaturen die Verlängerungen gemessen, welche an ungedehntem Kautschuk durch kleine Belastungen bewirkt werden. Mein Versuchsapparat war dem von Graetz ganz ähnlich, nur wurde das Wasser im Ringcylinder durch seitliche Gasflammen und mit Hilfe eines Elster'schen Experimentir-Gasdruckregulators auf constanter Temperatur erhalten. Da die elastischen Nachwirkungen beim Kautschuk sehr gross sind, so wurde zuerst die nach 1 Minute durch die aufgelegte Belastung stattgefundene Verlängerung gemessen und dann von 5 zu 5 Minuten dieselbe bestimmt. Die an den verschiedenen Kautschuksorten angehängte Wagschale hatte ein Gewicht von 35 g. In nachstehenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

I. Reines, rohes Kautschuk.

$l = 980$ mm, $q = 1,412$ qcm, spec. Gew. = 0,913.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	19°		45°	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
20	1	1,97		2,90	
	5	2,40	0,43	3,95	1,05
	10	2,60	0,20	4,55	0,60
	15	2,75	0,15	4,95	0,40
	20	2,80	0,05	5,25	0,30
40			2,05		3,05
	1	4,85		8,30	
	5	5,40	0,55	9,40	1,10
	10	5,70	0,30	10,15	0,75
	15	5,95	0,25	10,67	0,52
60	20	6,10	0,15	11,07	0,40
			2,01		3,13
	1	8,11		14,20	
	5	8,70	0,59	15,45	1,25
	10	9,08	0,38	16,30	0,85
80	15	9,85	0,27	16,95	0,65
	20	9,60	0,25	17,50	0,55
			2,00		3,05
	1	11,60		20,55	
	5	12,20	0,60	21,85	1,30
80	10	12,67	0,47	22,75	0,90
	15	13,00	0,53	23,50	0,75
	20	13,22	0,22	24,05	0,55

Nach diesen beiden Versuchsreihen wurde der Kautschukstreifen entlastet und nach 24 Stunden war erst die

bewirkte Verlängerung von 24,05 mm bis auf 2,85 mm bei einer Temperatur von 21° zurückgegangen. Die Erwärmung erfolgte jetzt auf 59°. Während bei obigen Versuchen die Belastung immer um 20 g vermehrt wurde, konnte dieselbe jetzt nur um 10 g erfolgen, da die Dehnung und elastische Nachwirkung bei dieser Temperatur sehr bedeutend war.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	59°		19°	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
10	1	2,45		1,20	
	5	3,60	1,15	1,50	0,30
	10	4,27	0,67	0,20	
	15	4,70	0,43	1,70	0,13
	20	5,10	0,40	1,88	0,07
20	25	5,35	0,25	1,90	0,10
			2,65	2,00	1,25
	1	8,00		3,25	
	5	9,85	1,85	3,65	0,40
	10	10,25	0,90	3,87	0,22
30	15	10,85	0,60	4,05	0,18
	20	11,35	0,50	4,20	0,15
	25	11,72	0,37	4,35	0,15
			2,68	1,30	
	1	14,40		5,65	
50	5	15,90	1,50	6,00	0,35
	10	16,90	1,00	6,30	0,30
	15	17,70	0,80	6,53	0,23
	20	18,40	0,70	6,67	0,14
	25	18,90	0,50	6,80	0,13

Mit 50 g und der Schale belastet und langsam von 21° auf 45° erwärmt, verkürzte sich dieser Kautschukstreifen um 3,65 mm, bis 59° erwärmt um 7,45 mm; als letztere Temperatur constant blieb, fand nach dieser Verkürzung eine bedeutende Verlängerung statt, ein Beweis für die starke Abnahme des Elasticitätscoëfficienten, was auch aus den beiden angeführten Tabellen ersichtlich ist. Aus diesem Versuche folgt auch, dass dieser ziemlich starke Kautschukstreifen (1,4 qcm) durch die Belastung von 85 g schon bedeutend anisotrop geworden war. (Siehe Tab. II bis V p. 541 u. 542.)

Während aus den Tabellen für den schwarzen und grauen vulkanisirten Kautschuk die Abnahme des Elasticitätsmodul mit Erhöhung der Temperatur deutlich zu ersehen ist, ist ein solcher Unterschied für den schwarzen Kautschukschlauch fast nicht wahrzunehmen. Wiederholte Versuche mit dem-

selben und anderen Kautschukschläuchen ergaben immer dasselbe Resultat; die Verlängerung durch ein spannendes Gewicht war in höherer Temperatur beinahe gleich oder auch etwas kleiner als bei niedriger Temperatur. Aus nachstehender Betrachtung geht hervor, dass zur Abnahme des Elasticitätsmodul in höherer Temperatur eine grössere Verlängerung nicht erforderlich ist. Der Elasticitätsmodul E wird nach der Formel berechnet:

$$E = \frac{lP}{q} \cdot \frac{1}{\delta}.$$

In dieser Formel bedeutet l die Länge, q den Querschnitt des Körpers, δ die durch das Gewicht P bewirkte Verlängerung. Erwärmt man einen isotropen Körper, so wird die neue Länge $l(1 + \alpha t)$, der veränderte Querschnitt $q(1 + \alpha t)^2$, und die Verlängerung δ_1 , wenn α den Wärmeausdehnungscoefficienten bezeichnet. Der Elasticitätsmodul E_1 bei höherer Temperatur ist somit:

$$E_1 = \frac{l(1 + \alpha t) P}{q(1 + \alpha t)^2} \cdot \frac{1}{\delta_1} = \frac{lP}{q} \cdot \frac{1}{(1 + \alpha t) \delta_1}.$$

II. Schwarzer, vulcanisirter Kautschukcylinder.

$l = 1005 \text{ mm}$, $q = 0,677 \text{ qcm}$, spec. Gew. = 0,947.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	21°		60,5°	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
10	1	2,85		2,77	
	5	2,75	0,40	3,10	0,33
	10	2,92	0,17	3,35	0,25
	15	3,04	0,12	3,45	0,10
	20	3,10	0,06	3,53	0,08
20			2,47		2,79
	1	5,57		6,32	
	5	6,00	0,43	6,80	0,48
	10	6,23	0,23	7,00	0,20
	15	6,40	0,17	7,12	0,12
30	20	6,50	0,10	7,25	0,13
			2,46		2,88
	1	8,96		10,13	
	5	9,50	0,54	10,65	0,52
	10	9,73	0,23	10,90	0,25
40	15	9,90	0,17	11,10	0,20
	20	10,02	0,12	11,20	0,10
			2,58		2,93
	1	12,60		14,13	
	5	13,10	0,50	14,65	0,52
40	10	13,38	0,28	14,93	0,33
	15	13,55	0,17	15,10	0,12
	20	13,70	0,15	15,30	0,20

III. Grauer, vulcanisirter Kautschuk.

 $l = 1098 \text{ mm}$, $q = 1,056 \text{ qcm}$, spec. Gew. = 1,244.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	20°		43°	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
100	1	4,10	0,20	4,85	0,20
	5	4,30	4,55	5,05	5,00
200	1	8,85	0,87	10,05	0,28
	5	9,22	4,80	10,38	5,12
800	1	14,02	0,45	15,45	0,30
	5	14,47		15,75	

IV. Schwarzer Kautschukschlauch.

 $l = 996 \text{ mm}$, $q = 0,622 \text{ qcm}$, spec. Gew. = 0,943.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	17°		43°	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
10	1	1,81	0,05	1,85	0,00
	5	1,86	1,75	1,85	1,83
20	1	3,61	0,20	3,68	0,13
	5	3,81	1,70	3,81	1,79
30	1	5,51	0,15	5,60	0,15
	5	5,66	1,80	5,75	1,79
40	1	7,46	0,20	7,54	0,16
	5	7,66		7,70	

V. Schwarzer Kautschukschlauch.

 $l = 997 \text{ mm}$, $q = 0,854 \text{ qcm}$, spezifisches Gewicht = 0,930.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	24°		47°	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
20	5	2,60	2,53	2,53	2,60
40	5	5,13	2,77	5,13	2,80
60	5	7,90	2,82	7,93	2,65
80	5	10,72	2,78	10,58	2,80
100	5	13,50	2,95	13,38	2,75
120	5	16,45		16,13	

Soll E_1 kleiner als E werden, so ist nach diesen beiden Gleichungen nur erforderlich, dass $(1 + \alpha t) \delta_1$ grösser als δ wird. Es kommt somit nicht allein auf die Verlängerung δ_1 an, sondern auf das Product $(1 + \alpha t) \delta_1$. Ist daher δ_1 kleiner

als δ , so kann immer noch das Product $(1 + \alpha t) \delta_1$ grösser als δ sein, wenn der Ausdehnungscoefficient α des Körpers gross ist, wie dieses beim Kautschuk zutrifft.

Ist bei einem Körper E_1 kleiner als E , wie dieses bisher immer beobachtet wurde, und die durch ein bestimmtes Gewicht hervorgebrachte Verlängerung in höherer Temperatur kleiner als in niederer, so kann diese Erscheinung auch dadurch hervorgebracht sein, dass die Wärmeausdehnung in der Längsrichtung kleiner ist, als in der darauf senkrechten Richtung; der Körper ist in diesem Falle anisotrop. Bei einem Kautschukschlauch ist dieser Fall denkbar, es kann bei der Fabrikation durch Ausübung eines Druckes, besonders in höherer Temperatur, derselbe dauernd anisotrop gemacht werden. Diese Vermuthung wurde durch einen Versuch bestätigt gefunden. Der zuerst in der Tabelle angeführte Kautschukschlauch wurde längere Zeit einer Temperatur von ungefähr 99° ausgesetzt und hierauf ebenso belastet wie im ersten Fall. Die dabei erhaltenen Verlängerungen sind wieder in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Belastung in Grammen	Zeit in Minuten	20 °		44 °	
		Verläng. mm	Differenz	Verläng. mm	Differenz
10	1	2,98		3,29	
	5	3,28	0,35	3,62	0,33
20	1	6,38	3,10	6,92	3,30
	5	6,88	0,45	7,19	0,27
30	1	9,88	3,05	10,62	3,43
	5	10,28	0,40	11,02	0,40
40	1	13,48	3,20	14,39	3,37
	5	13,98	0,50	14,87	0,48

Durch Vergleichung der zuerst erhaltenen Werthe mit den jetzt gefundenen folgt, dass durch längere Erwärmung auf 99° der Kautschukschlauch sich geändert hat. Die Verlängerung, welche durch die Belastung bis 40 g bewirkt wurde, ist jetzt bei 44° um 0,89 mm grösser als bei 20° , während diese Differenz im ersten Falle nur unbedeutend war.

Chemnitz, März 1891.

VII. *Ueber Diffusion und Absorption durch Kautschuk; von H. Kayser.*

§ 1. Trotz vielfacher Versuche über die Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen¹⁾, seien sie flüssig oder fest, ist über das Wesen des Vorganges noch recht wenig bekannt; sogar darüber, in welchem Zustande wir uns das Gas während der Diffusion zu denken haben, ob flüssig oder gasförmig, sind die Ansichten getheilt.

Schon vor längerer Zeit²⁾ bin ich zufällig auf die Diffusion durch Fettschichten aufmerksam geworden; ich habe gleich damals begonnen, die Diffusion durch Flüssigkeiten zu untersuchen, wurde aber in der Arbeit unterbrochen; dieselbe ist neuerdings auf meine Veranlassung von Joh. Müller³⁾ fortgesetzt worden; sie lieferte das Resultat, dass die diffundirende Menge proportional dem Querschnitt, umgekehrt proportional der Dicke der Schicht sei, ferner proportional dem Absorptionscoëfficienten und der Wurzel aus der absoluten Temperatur; letzteres Resultat ist allerdings zweifelhaft. Die Diffusion nahm ab mit steigender Temperatur, ganz wie die Absorption.

Nun habe ich früher für Fett, für welches zweifellos auch die Absorption mit steigender Temperatur abnehmen wird, zunehmende Diffusion gefunden, und dasselbe Resultat hatten Graham für Kautschuk und Luft, Wroblewski für Kautschuk und CO₂ erhalten. Dies war für mich die Veranlassung ebenfalls Versuche über Kautschuk anzustellen, und namentlich den Einfluss der Temperatur zu untersuchen.

1) Mitchell, Pogg. Ann. 129. p. 550. 1866; Graham, Pogg. Ann. 129. p. 549. 1866; Wroblewski, Pogg. Ann. 158. p. 539. 1876; Wied. Ann. 8. p. 29. 1879; Exner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 70. p. 465. 1875 und 75. p. 263. 1877; Pranghe, Dissertation Bonn 1877; Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 77. p. 371. 1878.

2) Kayser, Wied. Ann. 21. p. 495. 1884 und 23. p. 416. 1884.

3) Joh. Müller, Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol. Dissertation, Erlangen 1891.

§ 2. Ich denke mir den Vorgang der Diffusion durch absorbierende Substanzen folgendermaassen: wenn die absorbierende Substanz auf einer Seite in Berührung mit dem Gase ist, so sättigt sie sich mit demselben, und zwar absorbiert die äusserste Schicht je nach Druck und Temperatur des Gases ein ganz bestimmtes Quantum. Von der Grenzschicht verbreitet sich das Gas allmählich durch die ganze Substanz, um auf der anderen Seite, wenn hier der Partialdruck des betreffenden Gases kleiner ist, auszutreten. Die Geschwindigkeit des Durchströmens wird nun abhängen 1) von der Differenz der in den beiden Grenzschichten absorbierten Mengen; sie wird dieser Differenz proportional sein, da dieselbe den treibenden Druck darstellt; 2) von der Dicke der Schicht, sie wird ihr umgekehrt proportional sein müssen; 3) von der Temperatur. Diese beeinflusst die Diffusion, schon dadurch, dass sie die in den Grenzschichten absorbierten Mengen ändert; ausserdem aber muss, wenn man denkt, dass das Gas gasförmig diffundiert, die Moleculargeschwindigkeit wachsen, und zwar proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur. Dieser Fall scheint also nach den oben erwähnten Versuchen von Müller bei der Diffusion von NH_3 durch Wasser und Alkohol vorzuliegen.

Es lässt sich aber sehr wohl auch noch ein anderer Einfluss der Temperatur denken. Man kann sich vorstellen, das Gas ströme durch die absorbierende Schicht unter einem reibungsartigen Widerstand, welcher von der chemischen Affinität herrührt, die die Absorption bedingt. Da aber mit steigender Temperatur die Absorption geringer wird, wird auch dieser Widerstand geringer werden, die Diffusionsgeschwindigkeit wird schneller wachsen, als der Zunahme der Moleculargeschwindigkeit entspräche.

Jedenfalls werden wir die in der Zeiteinheit diffundierende Gasmenge darstellen können durch die Gleichung:

$$M = \frac{(A_{p,t} - A_{p,i})}{D} q \delta t,$$

wenn wir mit q den Querschnitt der absorbierenden Schicht, mit D ihre Dicke bezeichnen, wenn ferner unter $A_{p,t}$ und $A_{p,i}$ die von der Volumeinheit an den beiden Grenzflächen absorbierten Gasmengen verstanden werden, wobei der Partial-

druck des Gases zu beiden Seiten p und p_1 genannt ist, die Temperatur auf beiden Seiten gleich t vorausgesetzt ist, wenn endlich δ_t die Geschwindigkeit des Gases in der absorbirenden Schicht darstellt. Nehmen wir $q = 1$ und $D = 1$, so ist also:

$$M = (A_{p,t} - A_{p_1,t}) \delta_t.$$

Der erste Factor nimmt mit steigender Temperatur ab, der zweite zu, M wird also ebenfalls abnehmen oder wachsen können, je nachdem δ sich langsamer oder schneller ändert, als der erste Factor.

§ 3. Es handelt sich zunächst darum, $A_{p,t}$ zu bestimmen, d. h. den Absorptionscoefficienten als Function des Druckes und der Temperatur. Wroblewski hat die Absorption des Kautschuks für mehrere Gase untersucht; er fand, dass dieselbe dem Druck proportional sei, d. h. dass das Henry'sche Gesetz gelte, und dass sie eine lineare Function der Temperatur sei. Da aber das Temperaturintervall bei Wroblewski viel zu klein war, um brauchbare Schlüsse zu ziehen (bei H nur 5°), und da Kautschuk ein sehr variabler Körper ist, habe ich für meine Kautschuksorte die Bestimmung wiederholt.

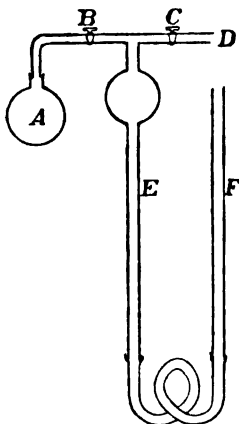


Fig. 1.

Der Kautschuk hatte die Form einer 0,25 mm dicken Membran und war vulcanisirt. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde er unter der Luftpumpe eine halbe Stunde gekocht, dann die Bestimmung im Pyknometer ausgeführt. Zwei Beobachtungen zwischen 18 und 20° ergaben $0,9468$ und $0,9442$, als Mittel $0,9455$, welcher Werth benutzt worden ist.

Zur Messung der Absorption diente der in Fig. 1 skizzierte Apparat: die mit Schliff versehene Kugel A nahm den Kautschuk auf; sie war angeschmolzen an ein T-förmiges Stück mit 2 Hähnen B und C ; das Ende D führte zur Quecksilberpumpe und zum Gasbehälter. E ist ein durch eine Kugel

vergrössertes genau kalibriertes Rohr, welches durch einen Schlauch mit dem beweglichen Rohr *F* verbunden ist. *E* und *F* waren mit Quecksilber gefüllt. Zuerst wurde bei geöffneten Hähnen bis auf etwa 0,01 mm evacuirt; gleichzeitig wurde *A* auf 100° erhitzt und 24 Stunden so erhalten, dann wird *B* geschlossen, Gas eingelassen, *C* geschlossen. Nachdem Druck, Volumen und Temperatur des in *E* befindlichen Gases abgelesen ist, wird *B* geöffnet, worauf das Gas zum Theil nach *A* strömt. Die Absorption ist daraus zu erkennen, dass während der folgenden 15—30 Min. das Quecksilber in *E* noch steigt. Schliesslich wird wieder Druck, Volumen, Temperatur des Gases in *E* abgelesen; addirt man dazu das im freien Raum von *A* befindliche Gas, und subtrahirt das ganze Volumen von dem eingelassenen, so hat man das absorbirte Volumen.

Die Absorption war nach etwa 1 Stunde vollendet. Ich habe mehrfach den Versuch 3 bis 5 Tage fortgesetzt, aber nie nach der ersten Stunde eine weitere messbare Absorption gefunden; eine definitive Ablesung hat indessen nie früher als 3 Stunden nach Zutritt des Gases stattgefunden.

Ich habe mit zwei Apparaten der beschriebenen Form gearbeitet; der eine enthält 158,22 cm³ Kautschuk, der andere 176,59 cm³.

Was zunächst den Einfluss des Druckes betrifft, so mögen zwei beliebig herausgegriffene Versuchsreihen mit CO₂ angeführt sein.

Temp.	Druck	Absorbirt. Volum.	Berechnet	Diff.
15°	125,7 mm	30,40 cm ³	28,28	+2,12
"	315,0 "	71,62	70,88	+0,74
"	543,7 "	121,76	122,33	-0,57
"	757,2 "	168,86	170,37	-1,51
"	975,0 "	218,58	219,88	-0,80
19°	570,58 "	117,92	120,11	-2,19
"	738,94 "	155,34	155,55	-0,21
"	860,90 "	183,24	181,22	+2,02
"	991,28 "	209,75	208,66	+1,09
"	1125,64 "	236,34	236,95	-0,61

Die unter „Berechnet“ angeführten Zahlen sind nach den Gleichungen $A_p = 0,2250 p$ und $A_p = 0,2105 p$ berechnet. Also ist, wie Wroblewski richtig gefunden hatte, das

Henry'sche Gesetz auch für die Absorption durch Kautschuk gültig.

In den obigen Tabellen ist das absorbierte Volumen stets auf 0° und 760 mm Druck reducirt, und das soll überall geschehen. Nennen wir dann Absorptionscoëfficient A das bei 760 mm Druck von 1 cm³ Kautschuk absorbierte Volumen, so können wir schreiben $A_p = A \cdot p/760$.

Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurde das Gefäß A bis dicht an den Hahn in Eis oder Wasserbädern von verschiedener Temperatur gehalten. Für die Absorption der CO₂ habe ich etwa 30 Versuche ausgeführt, will aber nur die Mittel für die verschiedenen Temperaturen angeben:

Temp.	A	berechnet	Diff.
0	1,8817	1,8507	+0,0310
16	1,0670	1,0850	-0,0180
38	0,7628	0,7966	-0,0343
48	0,6931	0,6951	-0,0020
62	0,6255	0,5838	+0,0417
74	0,4986	0,5272	-0,0286

Daraus ergibt sich, dass A_t nicht der Temperatur proportional abnimmt, sondern langsamer. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung gibt:

$$A_t = A_0 + Bt + Ct^2 = 1,3507 - 0,018081t + 0,0,9213t^2,$$

wonach obige Zahlen berechnet sind.

Ganz ebenso sind Versuche mit Wasserstoff gemacht. Auch hier erwies sich A_p proportional dem Drucke. Der Einfluss der Temperatur ergibt sich aus folgenden Zahlen, welche wieder Mittel aus je mehreren Beobachtungen sind:

Temp.	A	berechnet	Differenz
0	0,01292	0,01278	+0,00014
8	0,01208	0,01141	+0,00067
12	0,00958	0,01078	-0,00120
49	0,00658	0,00667	-0,00010
66	0,00585	0,00585	+0,00003

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung gibt hier:

$$A_t = A_0 + Bt + Ct^2 = 0,01278 - 0,00018t + 0,0,113t^2.$$

Wroblewski hatte aus seinen Versuchen fälschlich geschlossen, dass beim Wasserstoff A_1 mit der Temperatur wachse. Für A_0 hat er gefunden:

bei CO_2 : 1,2779, bei H: 0,02050.

§ 4. Zur Messung der diffundirenden Gasmenge habe ich dieselbe Methode benutzt, welche Hr. Müller auf meinen Vorschlag angewandt hat: soviel Quecksilber in den Diffusionsapparat einfließen zu lassen, dass der Gasdruck constant bleibt; dann ist das zugeflossene Quecksilbervolumen direct gleich dem diffundirten Gasvolumen. Der benutzte Apparat ist in der Figur 2 skizzirt.

A ist ein Trichter, auf welchen ein Messingring B aufgeklebt ist; auf ihn ist die stark gespannte Kautschukmembran C aufgeklebt; um ihr noch mehr Festigkeit gegen Biegung nach unten zu geben, war in die freie Oeffnung des Messingringes ein weitmaschiges Drahtnetz eingelöthet, auf welchem also

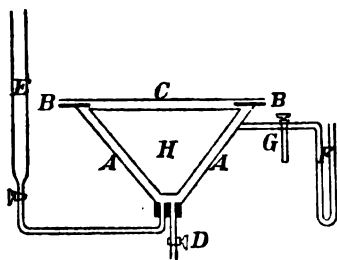


Fig. 2.

die Membran aufliegt. Am besten erwies sich zur Befestigung der Membran ein Kitt, der aus Kautschuk, Wachs, Schellack gemischt war; derselbe hält an Metall sehr fest und ist nicht so spröde wie Siegellack. In die untere Oeffnung des Trichters war ein Glashahn D und ein Rohr eingekittet, welches zu der durch einen Hahn verschliessbaren, in $\frac{1}{5}$ cm³ getheilten Bürette E führte. In die Trichterwand war seitlich ein Loch gebohrt und hier ein Manometer F eingekittet; ein Dreiweghahn G ist eingeschaltet. Als manometrische Flüssigkeit habe ich Glycerin benutzt. E ist mit Quecksilber gefüllt.

Zur Anstellung eines Versuches, z. B. mit CO_2 , wird dieselbe durch D eingeleitet und strömt durch G aus. Ist man sicher, dass alle Luft entfernt ist, so schliesst man D , stellt G um, sodass F mit A communicirt. Das Gas diffundirt, das Manometer sinkt; nun wird der Hahn, welcher E abschliesst, geöffnet und der Zufluss von Quecksilber so

regulirt, dass das Manometer constanten Druck anzeigt. Da der Apparat desto empfindlicher ist, d. h. das Manometer ein desto kleineres entweichendes Gasvolum anzeigt, je kleiner der freie Raum in *A* ist, so war derselbe dadurch verkleinert, dass ein etwas kleinerer Trichter *H* hineingesetzt war, dessen Ausflussröhre abgesprengt und verkittet, und dessen obere Oeffnung auch durch eine Glasplatte verkittet war. Der freie Raum in *A* betrug etwa 100 cm³, die Diffusionsöffnung 100 cm². Wasserstoff, als leichteres Gas, wurde durch *G* eingeleitet. — Zur Messung der Temperatur befand sich unmittelbar über der Membran ein in $\frac{1}{10}^0$ getheiltes Thermometer.

Als Beispiel sei eine ganze Beobachtungsreihe mit CO₂ angeführt.

1	2	3	4	1	2	3	4
0	10 ^h 10 ^m		15,15	20	11 ^h 4 ^m		15,3
5	24	14	15,15	25	18	14	15,3
10	38	14	15,2	30	31	13	15,3
15	51	13	15,15	35	44	18	15,35
20	11 4	18	15,3	40	57	14	15,4

Die erste Spalte enthält die Ablesungen an der Bürette, die zweite die Zeit, die dritte die Zahl der Minuten, welche zur Diffusion von 5 cm³ nöthig waren, die vierte endlich die Temperatur. Diese darf sich während eines Versuches nur wenig ändern, wenn derselbe brauchbar sein soll, weil sonst der ganze Apparat als Luftthermometer wirkt. Die Dicke der Membran wurde nachträglich bestimmt, indem das die Oeffnung bedeckende Stück herausgeschnitten und gewogen wurde. Sie lag bei den benutzten vier Membranen zwischen 0,008 und 0,015 cm. Durch Division mit der Dicke in die pro Minute diffundirte Gasmenge wurde auf Einheit der Dicke reducirt.

Das Gas diffundirte stets bei Atmosphärendruck; Wroblewski hat gefunden, dass die Diffusion dem Drucke proportional sei, was übrigens selbstverständlich ist, da die Absorption dem Drucke proportional ist; die diffundirte Menge muss daher wegen des wechselnden Atmosphärendruckes durch Multiplication mit $760/p$ noch auf Normaldruck reducirt werden.

Es ist klar, dass diese Art der Messung nicht die wahre Menge des diffundirten Gases ergibt; denn wenn CO_2 oder H nach aussen geht, geht gleichzeitig ein Diffusionsstrom von Luft nach innen, und die Beobachtung ergibt nur die Differenz zwischen den beiden diffundirten Mengen. Die Diffusion der Luft kann aber nur gering sein; anderenfalls könnte man nicht constante Werthe für die in je 5 Minuten diffundirte Gasmenge bei langen Beobachtungsreihen erhalten, da der Partialdruck der Luft im Inneren allmählich wachsen, die Diffusion also abnehmen müsste. Wir wollen also vorläufig von der Luft absehen.

Ich habe je 20 Versuche im verschiedenen geheizten Zimmer zwischen 9° und 33° ausgeführt. Ich gebe wieder nur die Mittelwerthe an; die einzelnen Beobachtungen schwanken sehr bedeutend, weichen bis zu 30 Proc. vom Mittel ab. Die Zahlen M der folgenden Tabellen bedeuten also die auf 0° und 760 mm reducirte Menge Kohlensäure, welche durch 1 cm^2 einer 1 cm dicken Membran diffundirt.

Temp.	$10^6 M$ beob.	$10^6 M$ ber.	Differenz
9,0	21,956	21,269	+0,687
15,5	41,975	40,802	+1,673
18,5	45,752	49,086	-3,334
28,0	79,542	76,903	+2,639
30,4	79,944	83,930	-3,986
33,4	95,088	92,715	+2,373

M ist berechnet nach der Gleichung:

$$10^6 M = -5,084 + 2,9281 t.$$

Die Diffusion beginnt danach erst bei etwa $+2^\circ$ und nimmt von da an proportional der Temperatur zu.

Die entsprechenden Zahlen für Wasserstoff sind:

Temp.	$10^6 M$ beob.	$10^6 M$ ber.	Differenz
12,8	14,774	16,728	-1,954
17,0	22,511	20,405	+1,894
20,6	24,540	23,557	+0,983
27,8	29,396	29,861	-0,465
30,7	31,808	32,401	-0,593

M ist berechnet nach der Gleichung:

$$10^6 M = 5,520 + 0,8756 t.$$

Wenn man extrapolieren dürfte, würde also die Diffusion bei etwa -6° C. beginnen.

§ 5. Die diffundierende Gasmenge M sollte durch die Gleichung: $M = (A_{p,t} - A_{p,i}) \delta_t$ gegeben sein. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung ist der Partialdruck p_1 auf der äusseren Seite der Membran stets 0, also $M = A_{p,t} \delta_t$. Wir können daher δ_t , die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas bei der Temperatur t durch die Membran hindurchgeht, berechnen: $\delta_t = M/A_{p,t}$. In der folgenden Tabelle ist diese Rechnung für $p = 760$ mm und die Temperaturen, für welche die Diffusion beobachtet ist, ausgeführt, indem die Werthe $A_{p,t}$ für diese Temperaturen mittelst der Interpolationsformel berechnet wurden. Die Tabelle für CO_2 ist:

Temp.	$10^{+6} M$	A	$\delta \cdot 10^{+6}$	δ berechnet	Differenz
9,0	21,956	1,1950	18,373	14,878	+ 3,995
15,5	41,975	1,0920	38,439	38,612	- 0,173
18,5	45,752	1,0472	43,690	49,798	- 6,108
28,0	79,542	0,9161	86,827	85,219	+ 1,608
30,4	79,944	0,8856	90,271	94,167	- 3,896
33,4	95,038	0,8491	111,928	105,353	+ 6,575

die δ_t sind berechnet nach der Gleichung:

$$10^6 \times \delta_t (-19,179 + 3,7285 t) \frac{\text{cm}}{\text{min}}.$$

Es findet sich somit das Resultat, dass die Geschwindigkeit der CO_2 im Kautschuk bei etwa 5° gleich 0 ist, bei steigender Temperatur aber derselben proportional wächst.

Die gleiche Rechnung für Wasserstoff gibt:

Temp.	$10^6 \times M$	A	$\delta \times 10^6$	$\delta \times 10^6$ ber.	Differenz
12,8	14,774	0,010 49	1408	1492	- 84
17,0	22,511	0,009 74	2311	2158	+ 153
20,6	24,540	0,009 09	2700	2729	- 29
27,8	29,396	0,007 81	3764	3871	- 107
30,7	31,803	0,007 23	4399	4330	+ 69

die δ sind berechnet nach der Formel:

$$10^6 \times \delta = (-537,6 + 158,6 t) \frac{\text{cm}}{\text{min}}.$$

Es findet sich also bei beiden Gasen, dass die Geschwindigkeit proportional der Temperatur wächst, dass so-

mit ein anderes Verhalten vorliegt, als bei der Diffusion durch Flüssigkeiten, und man könnte daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass der Durchgang nicht in Gasform stattfindet. Auffallend ist, dass für beide Gase in der Nähe von 0°C die Geschwindigkeit 0 wird; das deutet darauf hin, dass dies eine Wirkung des Kautschuks ist; wir können uns vielleicht denken, dass bei 0° die Anziehung der Kautschukmoleküle auf Gase so gross geworden ist, dass dieselben durch die Zwischenräume nicht mehr hindurchgehen können.

Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs ist sehr viel grösser, als die der CO_2 . Wroblewski glaubt das Gesetz aufstellen zu können, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Gase umgekehrt wie die Wurzel aus ihrer Dichte verhalte; dass dies nicht zutrifft, zeigen obige Zahlen, aber auch schon die Thatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen das Verhältniss der δ ein ganz verschiedenes ist. Es ist daher auch nicht möglich, wie es Wroblewski that, nach diesem Gesetz die Gegendiffusion der Luft zu berechnen, und die für H und CO_2 gefundenen Werthe damit zu korrigiren.

Hannover, April 1891.

**VIII. Ueber die Diffusion des Ammoniaks durch
Wasser und durch Alkohol;
von Johannes Müller.**

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verfasser.)
(Hiersu Taf. V.)

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche haben den Zweck, den stationären Strom der Gase, besonders des Ammoniaks durch eine Flüssigkeitsschicht von endlicher Dicke zu untersuchen. Beobachtungen über solche Diffusion sind an- gestellt worden von Hrn. v. Wroblewsky¹⁾ und Hrn. Stefan²⁾. Die Diffusion des Gases ist nur beim herrschenden Atmosphären- druck betrachtet worden.

§ 1. Beschreibung des benutzten Apparates.

Das bei der nachfolgenden Untersuchung benutzte Am- moniakgas wurde aus Ammoniakflüssigkeit durch Kochen der- selben in der Kochflasche *a* entwickelt. Letztere war durch einen Kork verschlossen, durch den ein Sicherheitsrohr und ein Ableitungsrohr für das Gas führte. Um ein Entweichen des Gases durch die Poren des bei *e* befindlichen Korkes zu vermeiden, war derselbe mit einer dichten Schicht guten Siegellack überzogen. Durch die Glasröhre *h* gelangte das sich entwickelnde Gas in eine Flasche *m*, welche von kaltem Wasser umspült war und nach Art eines Liebig'schen Kühlers wirkte. In der Flasche *m* condensirte sich der in *a* entwickelte Wasserdampf. Die in der Flasche *m* sich ansammelnde Wassermenge war nur gering, wenn bei jedem Versuch neue Ammoniakflüssigkeit in die Flasche *a* gegossen wurde. Durch das Rohr *l* und den Schlauch *s* gelangte das Gas in ein 2 m langes Glasrohr, das mit kleinen Stückchen Calciumoxyd an- gefüllt war. Der letzte Rest von Wasserdampf wurde in dem Rohre dem Gase genommen. Die Flasche *m* war ebenfalls durch Kork und Siegellack luftdicht verschlossen.

1) v. Wroblewsky, Wied. Ann. 2. 1877.

2) Stefan, Wien. Ber. 72. Abth. 2. p. 371 u. f. f.

Nachdem das Gas durch das Trockenrohr gegangen war, gelangte es in die etwa 2000 ccm grosse Flasche *M*, welche oben mit drei Oeffnungen versehen war und als Gasometer diente. In die mittlere Oeffnung führte das Zuleitungsrohr. An dieser wie auch an den beiden übrigen Oeffnungen war durch Siegelack ein luftdichter Verschluss der Flasche sorgfältig hergestellt.

In die Oeffnung *g* der Flasche *M* war mittelst eines Korkes eine bei *n* rechtwinklig gebogene, bei *z* mit einem Hahn versehene Glasröhre eingesetzt. An dieses Rohr konnten bei *w* die zu den einzelnen Versuchen dienenden Glasröhren angesetzt werden. Bei *w* wurde auf die nach *M* führende Röhre ein weiteres Glasrohr geschoben, in welchem wiederum bei *u* durch Siegelack ein dreimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingekittet war, das in seinem unteren Theile *yv* dazu diente, die Flüssigkeit aufzunehmen, durch welche das Gas diffundiren sollte. Bei *w* war ebenfalls ein luftdichter Verschluss durch Siegelack hergestellt.

Durch die dritte Oeffnung *r* des Gefässes *M* führte ein Glasrohr von $(1.88^{\circ} \pi)$ qmm Querschnitt bis auf den Boden. Dieses Glasrohr war etwas oberhalb des Korkes *p* rechtwinklig gebogen; ferner durch einen kurzen Schlauch verbunden mit einer etwa 2 m langen Glasröhre von derselben Weite, die ihrerseits wieder verbunden war durch einen Kautschukschlauch mit dem unteren Ende eines senkrecht aufgestellten graduirten Rohres. Mittelst eines Quetschhahnes konnte der Schlauch am unteren Ende des graduirten Rohres fest geschlossen werden. War dies geschehen, so wurde das graduirte Rohr mit Quecksilber gefüllt, der Quetschhahn wurde für einen Augenblick weit gelöst und das Quecksilber strömte durch die Glasröhre *AB* in den Behälter *M*. War der Boden des Gasometers *M* hinreichend mit Quecksilber bedeckt, so wurde der Quetschhahn geschlossen, und die ganze Röhre war mit Quecksilber gefüllt.

Wurde das Gas in der Flasche *a* entwickelt, so füllte sich allmählich das Gasometer *M* mit demselben. Der Hahn bei *z* war geöffnet, sodass das Gas durch den ganzen Apparat strömte. Von dem Gase musste eine grosse Menge entwickelt werden, damit sicher alle Luft bei Beginn des Versuches ausgetrieben war. Hiervon hing wesentlich der Erfolg des Versuches ab.

Sobald es sicher war, dass das Gasometer M völlig mit Ammoniak gefüllt war, wurde durch einen Quetschhahn bei k der Kautschukschlauch geschlossen, und es wurde Ammoniakflüssigkeit in die Röhre vy mittelst einer Pipette gegossen. Die Flüssigkeitssäule begann sofort zu steigen im Rohre empor nach u , da die Flüssigkeit nicht völlig mit Gas gesättigt ist. Um die Flüssigkeitssäule in der Lage vy zu erhalten, lässt man durch Lösen des Quetschhahnes am untern Ende des graduirten Rohres Quecksilber zufließen derart, dass das absorbierte Volumen Ammoniak beständig im Gasometer M durch ein gleiches Volumen Quecksilber ersetzt wird. Innerhalb des Gasometers befindet sich das Gas unter dem draussen herrschenden Atmosphärendruck. Der Theil yv der Diffusionsröhre war umspült von Wasser constanter Temperatur. Nothwendig erfolgt an der Stelle, wo die Absorption und Wiederabgabe des Gases vor sich geht, eine Wärmeentwicklung. Um den störenden Einfluss der letzteren zu vermeiden, war das Wasserbad constanter Temperatur nöthig. Am graduirten Rohr konnte die in den Behälter M strömende Quecksilbermenge in Cubikcentimeter abgelesen werden.

Während des Versuches sind Schwankungen der Zimmertemperatur sorgfältig zu vermeiden. Infolge einer Temperaturänderung würde das in M eingeschlossene Gas sein Volumen ändern, und dadurch müsste eine regellose Bewegung der Flüssigkeitssäule eintreten. Andererseits wird auch das Volumen des in beträchtlicher Menge zur Verwendung kommenden Quecksilbers geändert werden.

Es ist erforderlich, dass die Flüssigkeitssäule genau bis zum äussersten Rand v der Diffusionsröhre reicht. Ist dies nicht der Fall, so wird sich im Rohre bei v Gas ansammeln, dort einen Partialdruck ausüben und den Gang der Diffusion stören. Um stets über dem Ausgang des Rohres v reine Luft zu haben, wurde über denselben weg ein schwacher Strom reiner atmosphärischer Luft von der Temperatur des Zimmers geleitet.

Die Bewegungen der Flüssigkeitssäule yv wurden in einer Entfernung von etwa 2 m, wo sich auch das mit Quecksilber gefüllte graduirte Rohr befand, mit einem Fernrohr beobachtet. Eine geringe Drehung an einer der Schrauben des Quetschhahnes t veranlasste sofort eine Bewegung der Flüssigkeitssäule.

Die Flüssigkeit muss in beiden Schenkeln gleich hoch stehen; ist dieses nicht der Fall, so befindet sich das Gas unter einem andern als dem Atmosphärendruck.

§ 2. Diffusion durch eine Wasserschicht bei 15° C.

Es ist zunächst die Frage aufzuwerfen, inwiefern hängt die Menge des diffundirenden Gases von dem Querschnitt und der Länge der Flüssigkeitssäule y v ab. Es folgen zunächst die Beobachtungen, bei denen die Flüssigkeit eine Temperatur von 15° C. hatte. Es sind vier Röhren von verschiedenem Querschnitte und von verschiedener Länge benutzt worden. In Intervallen von 5 Minuten ist der Stand des Quecksilbers im graduirten Rohre abgelesen.

1. Barometerstand: 758 mm, Temperatur der Flüssigkeit: 14,8—15,2° C. Zimmertemperatur: 20°, Querschnitt der Flüssigkeitssäule: 0,251 qcm. Länge derselben: 8,3 cm.

Zeit	ccm	Δ	Zeit	ccm	Δ
8 ^h 45'	— 0,16	—	10 ^h 20'	—	1,75
8 50	+ 3,45	3,61	10 25	10,60	1,75
8 55	7,15	3,70	10 30	12,36	1,76
9 0	10,56	3,41	10 35	14,03	1,67
9 5	13,80	3,24	10 40	—	1,40
9 10	16,95	3,15	10 45	16,80	1,40
9 15	19,80	2,85	10 50	18,20	1,40
9 20	22,58	2,78	10 55	19,60	1,40
9 25	—	2,54	11 0	20,92	1,32
9 30	27,65	2,53	11 5	22,25	1,33
9 35	30,05	2,40	11 10	23,57	1,32
9 40	32,50	2,45	11 15	—	1,32
9 45	34,60	2,10	11 20	—	1,32
9 50	—	1,95	11 25	27,53	1,32
9 55	38,50	1,95	11 30	28,82	1,29
10 0	1,80	—	11 35	30,15	1,33
10 5	3,60	1,80	11 40	—	1,40
10 10	5,35	1,75	11 45	32,95	1,40
10 15	7,10	1,75			

Während der Zeit von 10^h 55' bis 11^h 45' diffundirten im Durchschnitt in 5 Minuten 1,33 ccm.

In der ersten Spalte der Tabelle ist die Zeit angegeben,

in der zweiten der Stand des Quecksilbers, in der dritten das Volumen des absorbierten Ammoniaks. Meist war es nöthig, das graduirte Rohr 2—4 mal zu füllen, ehe sich der stationäre Zustand herausstellte.

Bei der Annahme, dass die diffundirende Gasmenge, sobald der stationäre Zustand eingetreten ist, proportional ist dem Querschnitt der Röhre und umgekehrt proportional der Länge derselben, ergibt sich, dass 8,79 cbm in der Minute durch eine Schicht von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Dicke diffundiren werden. Dieses Volumen, reducirt auf 0° C. und 760 mm Barometerstand, sei mit \mathfrak{D}_{15} bezeichnet und es ist $\mathfrak{D}_{15} = 8,17$.

2a. Barometerstand: 761 mm. Zimmertemperatur: 19° C. Temperatur der Flüssigkeitssäule: 14,9—15,2° C. Länge der Flüssigkeitssäule: 8,7 cm. Querschnitt derselben: 0,111 qcm.

Zeit	ccm	Δ	Zeit	ccm	Δ
10 ^h 5'	10,45	—	11 ^h 40'	39,60	0,84
10 10	13,30	2,85	11 45	5,35	—
10 15	15,90	2,60	11 50	6,10	0,75
10 20	18,20	2,30	11 55	6,90	0,80
10 25	20,20	2,00	12 0	7,60	0,70
10 30	22,30	2,10	12 5	—	0,70
10 35	24,20	1,90	12 10	9,00	0,70
10 40	25,90	1,70	12 15	9,65	0,65
10 45	27,33	1,43	12 20	10,30	0,65
10 50	28,80	1,47	12 25	10,95	0,65
10 55	30,13	1,33	12 30	—	0,52
11 0	31,30	1,17	12 35	—	0,52
11 5	—	1,20	12 40	—	0,52
11 10	33,70	1,20	12 45	—	0,52
11 15	34,82	1,12	12 50	13,56	0,52
11 20	—	1,03	12 55	—	0,60
11 25	—	1,03	1 0	—	0,60
11 30	37,90	1,03	1 5	15,36	0,60
11 35	38,76	0,86			

In der Zeit 11^h 25'—1^h 5' diffundirten im Durchschnitt in 5 Minuten 0,56 cbm Ammoniak. Demnach ist $\mathfrak{D}_{15} = 8,22$.

2b. Barometerstand: 764 mm. Zimmertemperatur 19° C. Temperatur der Flüssigkeitssäule: 14,7—15,2° C. Länge der Flüssigkeitssäule: 6,6 cm. Querschnitt derselben: 0,111 qcm.

Zeit	ccm	Δ	Zeit	ccm	Δ
11 ^h 15'	0,25	—	12 ^h 0'	7,25	0,73
11 20	0,95	0,70	12 5	7,96	0,71
11 25	1,73	0,78	12 10	8,70	0,74
11 30	—	0,83	12 15	—	0,76
11 35	—	0,88	12 20	10,22	0,76
11 40	4,22	0,83	12 25	—	0,72
11 45	—	0,77	12 30	11,66	0,72
11 50	5,77	0,78	12 35	—	0,78
11 55	6,52	0,77	12 40	13,23	0,79

Im stationären Zustande diffundierten im Durchschnitt in 5 Minuten 0,74 ccm Ammoniak. Es ist $\mathfrak{D}_{15} = 8,27$.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht zunächst hervor, dass die von der Flüssigkeit in gleichen Zeiten absorbirten Gasvolumina abnehmen bis zuletzt ein stationärer Zustand des Gasstromes eintritt. Es wird bestätigt durch die Zahlenwerthe 8,17; 8,22; 8,27;

welche die Mengen Ammoniakgas angeben, die durch eine Schicht von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Dicke in einer Minute diffundiren, dass die diffundirende Gasmenge proportional dem Querschnitte und umgekehrt proportional der Länge der Flüssigkeitssäule ist, sobald der stationäre Zustand eingetreten. Die Querschnitte der benutzten Glasröhren sind bestimmt worden durch das Gewicht eines gemessenen Quecksilberfadens. Schwierig ist es nach Beendigung des Versuches die Länge der Flüssigkeitssäule zu bestimmen. Freilich verdampft nur wenig Flüssigkeit während des etwa 3—4 Stunden dauernden Versuches. Um aber den hierdurch entstandenen Fehler zu beseitigen, wurde die Säule zu Anfang und Ende des Versuches wiederholt mit einem dünnen Drahte gemessen. Die benutzten Diffusionsröhren waren sämtlich zweimal gebogen, die Wege durch die Flüssigkeit waren also nicht gleich; gemessen wurde die Länge der Axe der Röhre. Die Schwankungen der Zimmertemperatur waren nur unbedeutend.

Es sind noch vier weitere Versuche angestellt, deren Resultate in der nächsten Tabelle enthalten sind.

Die Zahl, welche das Volumen Ammoniak angibt, das durch eine Schicht von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Dicke in 1 Min. diffundirt, möge mit \mathfrak{D} bezeichnet werden. Das durch jene

Schicht bei 1 cm Druckdifferenz diffundirende Gasvolumen werde als Diffusionsconstante D bezeichnet. Der an D befindliche Index soll die Temperatur der Flüssigkeitssäule angeben.

Für D_{15} ergeben sich aus sieben Beobachtungen die folgenden Werthe:

Beobachtung	1.	2 a.	2 b.	3 a.	3 b.	4 a.	4 b.
Barometerstand	758	761	764	765	766	765	764
\mathfrak{D}_{15}	8,17	8,22	8,27	8,17	8,08	7,94	7,96
D_{15}	0,108	0,108	0,109	0,107	0,106	0,104	0,104

Als mittlerer Werth ergibt sich für $D_{15} = 0,106$. Zweifelloß wird sich mit dem Drucke auch der Werth von \mathfrak{D} ändern. Hr. von Wroblewsky¹⁾ hat gefunden, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine gegebene Gasmenge durch eine Kautschukmembran diffundirt, dem Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran proportional ist. Vielleicht gilt für die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten dasselbe Gesetz.

§ 3. Diffusion durch eine Wasserschicht bei 0°, 30° und 40° C.

Zunächst ist nun die Frage aufzuwerfen nach dem Zusammenhange der Constanten D mit dem Absorptionscoefficienten des Gases. Je mehr die Flüssigkeit im Stande ist, zu absorbiren, um so grösser wird die Constante D sein, was durch die weiteren Versuche bestätigt wird. Die Beziehungen der Diffusionsconstanten D zum Absorptionscoefficienten sind untersucht worden, ausser bei der Temperatur 15° C., bei den Temperaturen 0°, 30° und 40° C. In dem einen Falle tauchte das Diffusionsrohr yy in ein Becken, das mit kleinen Eisstückchen angefüllt war, im anderen Falle in ein Wasserbad, das durch eine Flamme und durch Rührer stets auf 30° oder 40° C. erhalten wurde. Der Wasserbehälter bestand aus einem Blechkasten von 25 cm Länge, 10 cm Breite und 15 cm Höhe. Auf der oberen Fläche des Kastens befand sich eine längliche Oeffnung, in welche das Diffusionsrohr gesenkt werden konnte. Unmittelbar neben dem Diffusionsrohr lag in allen Fällen die Kugel des Thermometers.

1) v. Wroblewsky, Pogg. Ann. 158. p. 545. 1876.

5. Barometerstand 757 mm. Zimmertemp.: 19° C. Temperatur der Flüssigkeitssäule 0–0,2° C. Querschnitt der Flüssigkeitssäule (0,374) qcm. Länge derselben: 7,6 cm.

Es sind bereits 25 ccm Ammoniakgas aufgenommen.

Zeit	ccm	Δ	Zeit	ccm	Δ
9 ^a 55'	0,00	—	11 ^b 10'	26,85	3,20
10 0	—	—	11 15	30,05	3,20
10 10	17,50	—	11 20	33,15	3,10
10 15	—	5,78	11 25	36,10	2,95
10 20	29,06	5,78			
10 25	—	4,90	11 40	0,16	—
10 30	38,86	4,90	11 45	—	3,14
			11 50	6,45	3,15
10 40	4,80	—	11 55	—	2,91
10 45	9,45	4,65	12 0	—	2,91
10 50	13,30	3,85	12 5	—	2,91
10 55	17,00	3,70	12 10	18,10	2,92
11 0	20,55	3,55	12 15	21,02	2,92
11 5	23,65	3,10	12 20	23,95	2,92

$$D_0 = 11,3 \quad \text{und} \quad D_0 = 0,15.$$

Zwei weitere Beobachtungen ergaben:

$$D_0 = 11,5; \quad D_0 = 0,152; \quad D_0 = 11,4; \quad D_0 = 0,149.$$

Nach Reduction auf 0° C. und 760 mm Barometerstand ergibt sich:

$$D_0 = 11,5 \quad \text{und} \quad D_0 = 0,152.$$

Aus den drei Beobachtungen ergibt sich für D_0 der mittlere Werth 0,150. Demnach wächst D fast proportional mit dem Absorptionscoefficienten, wenn wir annehmen, dass 1 Vol. Wasser bei 0° C. 1050 Vol., bei 15° C. 727 Vol. Ammoniak aufnimmt.¹⁾ Ausserdem scheint aber auch innerhalb der Temperaturgrenzen 0 bis + 40° C. die Diffusionsconstante D proportional zu sein der Wurzel aus der absoluten Temperatur der Flüssigkeitssäule oder der Moleculargeschwindigkeit des Gases.

Die Beobachtungen bei 30 und 40° C. bestätigen das oben ausgesprochene Gesetz für die absoluten Temperaturen von 273—313°. Wenn die Flüssigkeitsschicht im Diffusions-

1) Rühlmann, Grundriss der Chemie, Berlin 1880. p. 77.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIII.

rohre auf 60° C. erwärmt wurde, so lag die Gefahr nahe, dass Wasser von der Diffusionsröhre zum Gasometer *M* destillirte. Es war deshalb erforderlich, in allen Fällen das Gasometer auf einer Temperatur zu erhalten, die nahe über der Temperatur des Diffusionsrohres lag. Das Wasserbad, in welchem das Gasometer *M* sich befand, war sehr gross; deshalb waren die Schwierigkeiten, eine constante Temperatur herzustellen, infolge der Wärmeausstrahlung erhebliche. Das Verbindungsrohr zwischen dem Diffusionsrohr und dem Gasometer war möglichst kurz hergestellt, befand sich nur theilweise in dem Wasserbade und hatte dementsprechend eine andere Temperatur als *M*. Bei der Temperatur von 60° C. war die Flüssigkeit im Diffusionsrohr beständig in sehr lebhafter Bewegung, da das Gas in *M* unauflöhrlich sein Volumen infolge der Temperaturschwankungen änderte.

8. Barometerstand: 758 mm; Zimmertemperatur: 20° C. Temperatur der Flüssigkeitssäule: 29,9—30,2° C. Querschnitt der Flüssigkeitssäule: $(0,345^2 \pi)$ qcm. Länge derselben: 6,3 cm.

Zeit	ccm	Δ	Zeit	ccm	Δ
4 ^h 5'	5,40	—	4 ^h 50'	22,45	—
4 10	7,20	1,80	4 55	24,30	1,85
4 15	—	1,79	5 0	—	1,85
4 20	—	1,79	5 5	—	1,85
4 25	—	1,79	5 10	31,75	1,85
4 30	—	1,79	5 15	31,70	1,85
4 35	18,14	1,79			

Nach diesem Versuche ist:

$$D_{30} = 5,7 \text{ und } D_{30} = 0,075.$$

Zwei weitere Versuche ergaben:

$$D_{30} = 5,51; \quad D_{30} = 0,072 \text{ und } D_{30} = 5,44; \quad D_{30} = 0,072.$$

Beobachtungen über die Diffusion des Ammoniaks durch eine Wasserschicht bei 40° C.

10a. Barometerstand: 760 mm; Zimmertemperatur: 19° C Länge der Wassersäule: 5 cm. Querschnitt derselben $(0,205^2 \pi)$ qcm. Temperatur derselben: 39,8—40,4° C.

Zeit	ccm	A	Zeit	ccm	A
9 ^h 0'	0,50	—	9 ^h 40'	5,53	0,61
9 5	1,13	0,63	9 45	6,21	0,68
9 10	1,77	0,64	9 50	6,83	0,62
9 15	2,40	0,63	9 55	7,45	0,62
9 20	3,03	0,63	10 0	8,10	0,65
9 25	3,69	0,66	10 5	—	0,63
9 30	4,29	0,60	10 10	9,36	0,63
9 35	4,92	0,67			

Nach diesem Versuche ist:

$$\mathfrak{D}_{40} = 4,17 \text{ und } D_{40} = 0,055.$$

Zwei weitere Versuche ergaben:

$$\mathfrak{D}_{40} = 4,26; \quad D_{40} = 0,056 \quad \text{und} \quad \mathfrak{D}_{40} = 3,54; \quad D_{40} = 0,048.$$

Bezeichnen wir den Absorptionscoefficienten mit A (der an A angefügte Index deute die Temperatur an, bei welcher die Absorption erfolgt), so ergeben sich für die Absorption des Ammoniak in Wasser nach den Untersuchungen von Roscoe und Dittmar die folgenden Werthe:

$$A_0 = 1148; \quad A_{15} = 795; \quad A_{30} = 528; \quad A_{40} = 402.$$

Nach Bunsen ist

$$A_0 = 1050 \quad \text{und} \quad A_{15} = 727.$$

Das Verhältniss zwischen diesen beiden ist fast dasselbe, wie das Verhältniss zwischen den von Roscoe und Dittmar gegebenen Werthen. Bei Annahme der letzteren und des $D_{15} = 0,106$ wird durch Rechnung:

$$D_0 = 0,156; \quad D_{30} = 0,072; \quad D_{40} = 0,056.$$

Durch Beobachtung ist gefunden:

$$D_0 = 0,150; \quad D_{30} = 0,073; \quad D_{40} = 0,053.$$

Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Absorptionscoefficienten variiren erheblich. Trotz der Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe ist mit Vorsicht das Gesetz auszusprechen, nach welchem die Stärke der Diffusion proportional ist dem Absorptionscoefficienten und ferner proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur.

§ 4. Diffusion des Ammoniaks durch Alkohol.

Um das Wesen der Constanten D noch näher zu prüfen sind zwei Wege vorhanden. Entweder untersuche man \mathfrak{D} für

den Durchgang eines anderen Gases, etwa Kohlensäure, durch eine Wasserschicht, oder prüfe \mathfrak{D} für den Durchgang des Ammoniakgases durch eine zweite Flüssigkeit, etwa Alkohol. Die Diffusion der Kohlensäure ist zu gering, um mit dem oben beschriebenen Apparate gemessen werden zu können. Ammoniak wird stark vom Alkohol absorbiert und diffundiert stark durch eine Alkoholschicht. Zu den Schwierigkeiten der Versuche, welche auf p. 556 angedeutet sind, kommt noch hinzu, dass Alkohol stärker verdampft als Wasser. Die Alkoholsäule wird also nicht bis zum Ende des Versuches dieselbe Länge behalten. Damit möglichst am Schlusse des etwa 2 Stunden dauernden Versuches die Flüssigkeit in beiden Schenkeln des Diffusionsrohres gleich hoch stand, wurde zu Anfang soviel Alkohol eingegossen, dass derselbe in dem nach dem Gasometer gelegenen Theil der Diffusionsröhre höher stand als im offenen Schenkel. Wenn nach einiger Zeit die absorbirte Menge constant wurde, so hatte in beiden Schenkeln die Flüssigkeit dieselbe Höhe und reichte auch, wie es verlangt wird, genau bis zum Rande γ der Diffusionsröhre.

1 a. Barometerstand: 761 mm; Zimmertemperatur: 20° C.;
Länge der Flüssigkeitssäule: 8,8 cm; Querschnitt derselben:
(0,354² · π) qcm; Temperatur derselben: 20° C.

Zeit	ccm	Δ pro Minute	Zeit	ccm	Δ pro Minute
9 ^b 56'	2,50	—	11 ^b 5'	—	0,202
10 1	8,50	1,20	11 10	—	0,202
10 5	13,60	1,27	11 15	35,90	0,202
10 10	—	0,62	11 20	—	0,185
10 15	19,80	0,62	11 25	—	0,185
10 20	—	0,39	11 30	—	0,185
10 25	23,70	0,39	11 35	39,60	0,185
10 30	—	0,32			
10 35	26,90	0,32	11 40	5,85	—
10 40	—	0,255	11 45	—	0,18
10 45	29,45	0,255	11 50	—	0,18
10 50	—	0,24	11 55	—	0,18
10 55	31,85	0,24	12 0	9,45	0,18
11 0	—	0,202			

\mathfrak{D}^a und D^a entsprechen den früher ermittelten Grössen \mathfrak{D} und D .

Es wird $\mathfrak{D}_{20}^a = 3,72$ und $D_{20}^a = 0,049$.

Die fünf angestellten Beobachtungen bei Alkoholsäulen von verschiedenem Querschnitt und verschiedener Länge haben folgende Resultate ergeben.

Beobachtung	1a	1b	2a	2b	3
\mathfrak{D}_{20}^a	3,72	3,75	3,48	3,40	3,60
D_{20}^a	0,049	0,049	0,046	0,045	0,047

Die Temperatur der Alkoholsäule schwankte zwischen 20° bis $20,2^\circ$ C.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für D_{20}^a der Werth 0,047.

Nach den Untersuchungen von Roscoe und Dittmar¹⁾ werden bei 15° C. 795 ccm Ammoniak, bei 20° C. 690 ccm Ammoniak von 1 ccm Wasser absorbirt. Unter Annahme dieser Werthe ergibt sich aus der auf p. 560 gegebenen Tabelle für $D_{20} = 0,093$, während $D_{20}^a = 0,047$ gefunden ist.

§ 5. Bestimmung des Absorptionscoefficienten des Ammoniaks in Alkohol bei 20° C.

Es wurde benutzt ein Glasgefäß M' (Fig. 3), das oben drei Oeffnungen hatte. In die mittlere Oeffnung war mit Siegelack ein graduirtes Rohr eingekittet, das unmittelbar über der unteren Oeffnung durch einen Hahn geschlossen werden konnte. In der zweiten Oeffnung war ein Glasrohr eingekittet zum Einströmen des Ammoniaks in das Gasometer M' . Das Gas wurde in der auf p. 554 angegebenen Weise hergestellt und ebenso wie früher getrocknet. In der dritten Oeffnung der Flasche M' war ein Manometerrohr befestigt, in dessen Schenkeln sich Quecksilber befand. Bei w strömte das Gas in die Flasche ein und trat bei geöffnetem Hahn durch das graduirte Rohr aus. Wenn angenommen werden konnte, dass alle atmosphärische Luft aus M' vertrieben war, wurde bei w und t geschlossen. In beiden Schenkeln des Manometerrohres stand das Quecksilber gleich hoch. In das graduirte Rohr wurden jetzt etwa 2 ccm absoluten Alkohols gegossen, der Hahn t wurde geöffnet, und es strömte eine gemessene Menge Alkohol in die Flasche M' . Sogleich begann die Absorption, die Queck-

1) Roscoe und Dittmar, Liebig's Ann. 47. p. 321.

silbersäule bewegte sich nach dem geschlossenen Ende des Manometerrohres. Um in M' den Atmosphärendruck zu erhalten, wurde das graduirte Rohr mit Quecksilber gefüllt, durch den geöffneten Hahn strömten soviel Raumtheile Quecksilber nach M' , wie Raumtheile Ammoniak absorbiert wurden. Die Flasche M' befand sich in einem Wasserbad von 20°C .

Beobachtungen.

Temperatur	Druck	Vol. des Alkohols in ccm	Vol. des absorb. Ammoniaks red.	Absorptionskoeffizient
20°	760	0,2	68 ccm	340
19,9 $^{\circ}$	761	0,2	64 „	320
19,8	758	0,2	60 „	300
20,1	762	0,3	105 „	350
20,0	760	0,3	102 „	340
20,3	759	0,3	98 „	327

Hiernach werden bei 20°C . und 760 mm Barometerstand von 1 Vol. Alkohol etwa 330 Vol. Ammoniak absorbiert.

Die Bestimmung des Absorptionscoefficienten ist noch in einer etwas abgeänderten Weise vorgenommen worden. Das Rohr w wurde fortgenommen und ersetzt durch einen Kautschukstöpsel, durch den ein Glasrohr mit Hahn führte. Vor der Füllung des Gasometers wurde eine kleine dünnwandige, mit absolutem Alkohol gefüllte Kugel an Faden in M' eingelassen. Nachdem das Gas eingeströmt war, konnte durch Schütteln der Flasche M' die Glaskugel zum Zerspringen gebracht werden. Die in der Kugel enthaltene Menge Alkohol war durch die Wage ermittelt. Die Versuchsanordnung war im übrigen unverändert.

Aus den drei in solcher Weise angestellten Beobachtungen hat sich ergeben, dass 1 Vol. Alkohol bei 20°C . etwa 350 Vol. Ammoniak absorbiert.

Beobachtungen.

Vol. des Alkohols in ccm	Vol. des absorb. Ammoniaks red.	Temperatur	Druck	Absorptionskoeffizient
0,55	175 ccm	20°	760	350
0,46	156 „	20	759	340
0,41	148 „	20	759	360

Die angegebenen Methoden geben immerhin nur einen Näherungswerth für den zu suchenden Coëfficienten. Es ist schwer die Temperatur eines Wasserbades durchaus constant zu halten. In beiden Fällen musste Alkohol im Gasometer *M'* verdampfen, das Volumen des absorbirenden Alkohols ist also im allgemeinen zu gross in Rechnung gebracht worden.

Von 1 Volumen Wasser werden bei 20° C. etwa 690 Volumen Ammoniak absorbirt, während 1 Volumen Alkohol bei 20° C. nach den angestellten Beobachtungen, 340 Volumen Ammoniak in sich aufnimmt. Nahezu im Verhältniss dieser Absorptionscoëfficienten stehen die früher gefundenen Diffusionsconstanten

$$D_{20} = 0,093 \text{ und } D_{20}^a = 0,047.$$

Es darf deshalb wohl das schon früher ausgesprochene Gesetz, nach welchem die Diffusion proportional dem Absorptionscoëfficienten wächst, als nahezu bestätigt angesehen werden.

Die vorgelegten Beobachtungen sind im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover angestellt worden. Dem Leiter dieses Laboratoriums Hrn. Prof. H. Kayser sagt der Verfasser für das ihm erwiesene Wohlwollen seinen Dank.

IX. *Electromotorische Kräfte; von F. Paschen.*

I. Tropfelectroden aus Zink- und Cadmiumamalgam.

Die in neuester Zeit von den Herren W. Ostwald¹⁾, E. Warburg²⁾ und F. Braun³⁾ über Tropfelectroden ausgesprochenen Ansichten differiren in mancher Hinsicht. Sie stimmen aber u. a. darin überein, dass ein Metall in einer Salzlösung des gleichen Metalles keinen „Tropfstrom“ geben kann. Die Begründung dieses Schlusses geschieht in verschiedener Weise und ist veranlasst durch Versuche des Hrn. Pellat⁴⁾, welcher diese Eigenschaft an Tropfelectroden aus Zink-, resp. Kupferamalgamen in Zink-, resp. Kupfer-Salzlösungen und aus Quecksilber in Mercuronitratlösung fand.

In einigen kürzlich veröffentlichten Versuchen⁵⁾ beschäftigte ich mich mit tropfendem Zinkamalgam und fand zwischen diesem und ruhendem Amalgam in neutraler Zinkvitriollösung electromotorische Kräfte von mehr als 0,3 Volt; das dazu benutzte Amalgam besass nur äusserst wenig Zink, verhielt sich aber electromotorisch fast wie reines Zink. Ich benutzte ferner die von mir als „Strahlelectrode“ beschriebene⁶⁾ Form der Tropfapparate. Wenn diese mit Quecksilber gefüllt sind, scheint sich zwischen dem Strahl und dem Electrolyten, über welchem dieser fliesst, keine electrische Differenz auszubilden. Ich nahm diese Ladungslosigkeit auch für den Zinkamalgamstrahl an und kam zu dem zweifelhaften Werthe von 0,156 Volt für die Spannungs-

1) W. Ostwald. Verschiedene Referate in der Zeitschr. f. Physik. Chemie über diesen Gegenstand.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 320. 1889; 41. p. 1. 1890.

3) F. Braun, Wied. Ann. 41. p. 449. 1890.

4) Pellat, Compt. rend. 108. p. 607. 1889.

5) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 186. 1890.

6) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

differenz $\text{Am} \leftarrow \text{Hg}$. Wiederholungen der Messungen mit Amalgamen von gleichem Zinkgehalte, aber mit ruhigeren Strahlen, welche allerdings infolge eigenthümlicher Schwierigkeiten nur für sehr kurze Zeit herzustellen waren, gaben für $\text{Am} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{S}_{\text{Am}}$ grössere Werthe bis 0,4 Volt, sodass für $\text{Am} \leftarrow \text{Hg}$ kleinere Werthe übrig blieben. Bei stärkerem Zinkgehalte des Amalgam erhielt ich nicht so ruhige Strahle, dass genauere Messungen zu bewerkstelligen waren.

Angesichts des Schlusses, zu welchem die genannten Forscher von verschiedenen Gesichtspunkten aus gelangt waren, habe ich Versuche mit Amalgamen von höherem Zinkgehalte angestellt. Die Ausflussöffnungen der Electroden erhielten solche Weite, dass sie sich nicht sobald verstopften. Dabei entstanden aber so unruhige Strahle, dass die Versuche nur einen qualitativen Charakter trugen. Ich liess die Amalgamstrahle ferner auch in und über neutralen Lösungen von MgSO_4 und MgCl_2 fliessen und stellte ähnliche Versuche mit Cadmiumamalgamen in CdBr_2 , MgSO_4 , MgCl_2 an. Mit Hülfe von Quecksilberstrahlen wurden die Kräfte $\text{Hg} \mid \text{L}$ ermittelt, wo L die Lösungen: ZnSO_4 , CdBr_2 , MgSO_4 , MgCl_2 bedeutet. Es fragte sich, welcher Unterschied zwischen der Summe $\text{Hg} \mid \text{L} \mid \text{S}_{\text{Hg}} + \text{S}_{\text{Am}} \mid \text{L} \mid \text{Am}$ und der direct gemessenen Kraft $\text{Hg} \mid \text{L} \mid \text{Am}$ entstand. Diesen Unterschied habe ich in der bezeichneten Abhandlung für die Spannungsdifferenz $\text{Am} \leftarrow \text{Hg}$ gehalten.

Die Resultate sind folgende: Der bezeichnete Unterschied ($\text{Am} \leftarrow \text{Hg}$) wuchs mit steigendem Metallgehalte der Amalgame und betrug beispielsweise für 0,1 procentiges Zinkamalgame in Zinkvitriol etwa 0,47 Volt. Die Kraft $\text{Am} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{S}_{\text{Am}}$ stieg mit wachsendem Zinkgehalte des Amalgams schnell, erreichte einen höchsten Werth von etwa 0,43 Volt für ein Amalgam vom ungefähren Procentgehalte 0,06 und nahm dann wieder ab. Für 0,1 procentiges Zinkamalgame betrug sie nur noch 0,05 Volt. Die ganz eintau- chenden Strahle sind unabhängig vom Zn-Gehalte stets nur sehr wenig (bis etwa 0,006 Volt) positiv gegenüber dem unteren Amalgam.

Nach den erwähnten Ausführungen der Herren Ostwald, Warburg und Braun müssten sich die Amalgamtropflectroden in Salzlösungen anderer Metalle wesentlich anders verhalten. Doch zeigt der Versuch keine grosse Verschiedenheit. Ich habe bereits früher in Schwefelsäurelösungen ein gleiches Verhalten des Zinkamalgams constatiren können, wie in ZnSO_4 . In MgSO_4 und MgCl_2 tritt es ebenfalls hervor. Eine geringe Verschiedenheit ist nur für den ganz eintauchenden Strahl vorhanden, der etwas grössere Differenzen gegenüber dem unteren Amalgam hat, als in ZnSO_4 (wohl infolge der Warburg'schen Wirksamkeit des Sauerstoffes vgl. p. 593). Ganz ähnlich, wie Zinkamalgam in diesen Lösungen, verhält sich Cadmiumamalgam in CdBr_2 , MgSO_4 und MgCl_2 . Doch ist das Zinkamalgam wegen der grösseren Kraft $\text{Zn}|\text{L}|\text{S}$ instructiver.

Zum Belege des Vorstehenden seien einige Beobachtungsergebnisse angeführt. Die Zahlen bedeuten Dan. (1 Dan. = 1,07 Volt). Die durch Horizontalstriche zusammengefassten Versuche beziehen sich auf gleiches Amalgam, mit welchem sie hintereinander in den aufgeführten Lösungen angestellt sind. S_{Am} , resp. S_{Hg} bedeutet den Amalgam- resp. Hg-Strahl, T_{Am} , dass dieser ganz eintaucht.

Tabelle I.

A. Zinkamalgam.

Lösung L Spec. Gew.	$\text{Hg} \text{L} \text{Zn}$	$\text{Am} \text{L} \text{Zn}$	$\text{Am} \text{L} \text{S}_{\text{Am}}$	$\text{Am} \text{L} \text{T}_{\text{Am}}$	$\text{Hg} \text{L} \text{S}_{\text{Hg}}$	Rest (Am Hg)
ZnSO_4 1,305	1,157	0,107	0,394	0,003	0,598	0,059
ZnSO_4 1,433	1,167	0,091	0,316 bis 0,433 M.: 0,348	0,006	0,640	0,119 bis 0,003 M.: 0,037
ZnSO_4 1,409	1,170	0,077	0,170 bis 0,281 M.: 0,246	0 bis 0,002	0,639	0,385 bis 0,174 M.: 0,209
ZnSO_4 1,403	1,240	0,105	0,396	0,004 bis 0,006	0,709	0,027
MgSO_4 1,040	1,108 bis 1,065	0,245	0,373	0,022	0,490 bis 0,564	0

A. Zinkamalgal. (Fortsetzung.)

Lösung L Spec. Gew.	Hg L Zn	Am L Zn	Am L S _{Am}	Am L T _{Am}	Hg L S _{Hg}	Rest (Am Hg)
ZnSO ₄ 1,403	—	0,084	0,391	0,006	—	ca. 0,05
MgCl ₂ 1,090	1,026 bis 0,980	0,102	0,248	0,041	0,510	0,166 bis 0,180
ZnSO ₄ 1,403	1,223	0,074	0,185	0,005	0,684	0,280
MgCl ₂ 1,090	—	0,056	0,218	0,035	—	0,242 bis 0,194
ZnSO ₄ 1,40	1,150	0,088	0,313	0,005	0,607	0,142
MgSO ₄ 1,040	1,155	0,039	0,411	0,071	0,558	0,147
MgCl ₂ 1,090	1,025	0,086	0,312	0,039	0,504	0,123
ZnSO ₄ 1,315	1,224	0,028	0,044	0,004	0,681	0,471
MgSO ₄ 1,042	1,162 bis 1,051	—0,008	+0,126	0,043	0,566 bis 0,542	0,480
MgCl ₂ 1,097	1,009	0 bis +0,018	0,092	0,028	0,503	0,396
ZnSO ₄	—	0,031	0,05	0,001		
MgSO ₄	—	—0,050	0,089	0,032		
MgCl ₂	—	+0,001	0,069	0,023		

Die sechs letzten Versuche beziehen sich auf etwa 0,1 procentiges Zinkamalgal.

B. Cadmiumamalgal.

Lösung L Spec. Gew.	Hg L Cd	Am L Cd	Am L S _{Am}	Am L T _{Am}	Hg L S _{Hg}	Rest (Am Hg)
CdBr ₂ fast conc. etw. sauer	0,557	0,137	—0,018	0	0,428 bis 0,406	0,010 bis 0,032
MgSO ₄ 1,040	0,864	0,096 bis 0,111	0,043 bis 0,059	0	0,558	0,14
MgCl ₂ 1,097	0,728 bis 0,785	0,104	0,043	0	0,504	0,077
CdBr ₂	—	0,087	0	0	—	0,053
MgSO ₄	—	0,071 bis 0,059	0,027	0 bis 0,006	—	0,214
MgCl ₂	—	0,065	0,020	0,003	—	0,143

Meine frühere Ansicht, dass der Amalgamstrahl stets ladungslos sei, und dass demnach der übrig bleibende „Rest“ die Spannungsdifferenz $\text{Am}|\text{Hg}$ bedeute, ist infolge des Verhaltens der Kraft $\text{Am}|\text{L}|\text{S}_{\text{am}}$ bei wachsendem Metallgehalte sehr unwahrscheinlich. Ich verlasse sie und glaube, dass die Erscheinungen folgende Interpretation zulassen, oder vielmehr fordern:

Bei sehr geringem Gehalte an Metall ist der richtig justirte Strahl nahe ladungslos. Er erhält mit vermehrtem Metallgehalte wachsende Ladungen. Der ganz eingetauchte Strahl hat schon fast die volle Ladung, welche das Amalgam in diesen Electrolyten annehmen kann.

Die von der Unpolarisirbarkeit der Electroden ausgehende Ansicht der Hrn. Ostwald und Braun vermag nur das Verhalten stark metallhaltiger Amalgame in den Salzlösungen dieser Metalle zu erklären. Die Anschauung dieser Forscher, sowie die abweichende Warburg's erklärt nicht das ganz analoge Verhalten dieser Amalgame in anderen Salzlösungen.

Ich würde in Uebereinstimmung mit früher von mir vorgetragenen Erklärungsversuchen hierher gehöriger Erscheinungen zur Interpretation der Thatsachen annehmen, dass sich die electromotorische Kraft $\text{Zn}|\text{L}$ oder $\text{Cd}|\text{L}$ in sehr viel kürzerer Zeit, als diejenige $\text{Hg}|\text{L}$ ausbildet. Während der mit dem Strahl in meinen Versuchen hergestellten Berührungszeiten, welche zur Hintanhaltung einer Ladung des Hg zu genügen scheinen, ladet sich das Zn. Da die Kraft $\text{Am}|\text{L}|\text{S}_{\text{Am}}$ von der Flussgeschwindigkeit des Strahles innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist,¹⁾ ist anzunehmen, dass die Zn-Theilchen in diesen Zeiten sich mit dem vollen Betrage ihrer Ladung versehen. Nimmt man dies an, so ist Alles verständlicher. Je Zn-haltiger das Amalgam, um so grösser ist der Ladungsbeitrag, welchen die an der Oberfläche vorhandenen Zn-Theilchen liefern.

Hiernach sind Versuche mit einer bedeutend grösseren Flussgeschwindigkeit der Strahle angezeigt. Sie auszuführen, fand ich nicht die Zeit.

1) Vgl. F. Paschen l. c. p. 203.

II. Einige vergleichende Bestimmungen der electromotorischen Kraft $\text{Hg} \cdot \text{L}$ mit der Strahlelectrode und dem Capillarelectrometer.

Die als „Strahlelectrode“ bezeichnete Modification der Tropfelectroden hat vor den von Hrn. Ostwald¹⁾ benutzten einige Eigenschaften voraus,²⁾ welche zunächst eine eingehende Durchführung der oben angegebenen Aufgabe entbehrlich machten. Im Falle mässig concentrirter Schwefelsäurelösung fand ich früher eine befriedigende Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gemessenen Kraft $\text{Hg} | \text{L}$. Weiter unten zu besprechende Erscheinungen legten die Vermuthung nahe, dass diese Uebereinstimmung nicht für alle Lösungen eine vollkommene zu sein braucht. In der That fand ich vereinzelt geringe Differenzen.

In den Versuchen diente dieselbe Grenzfläche $\text{Hg} | \text{L}$ zu beiden verschiedenen Bestimmungen: erst zu derjenigen mit der Strahlelectrode, dann mit dem Capillarelectrometer, und schliesslich nochmals mit der Strahlelectrode. Gewöhnlich befand sich dabei das Quecksilber in einem Becherglase, und das vom Strahle abfliessende vereinigte sich mit ihm. Doch wurde auch meistens ausserdem noch eine Hg-Fläche benutzt, zu welcher keine Tropfen gelangten. Um zugleich das Niveau des Electrolyten constant zu halten, seine Menge aber möglichst zu beschränken, fand ich das Abflussgefäss Fig. 1 praktisch.

Ein 2,8 cm dickes und 9 cm langes Glasrohr ab endet unten in ein dünnes, 4 cm langes Röhrchen cd . Letzteres hat 2 mm lichten Durchmesser und bei d eine so feine Oeffnung, dass durch Capillarwirkung in ihm eine Quecksilbersäule von 1,5 bis 2 cm Höhe (bis d' reichend) immer, eine solche von über 3,5 cm Höhe (bis c reichend) aber nicht mehr getragen wird. Bei e befindet sich ein Ansatz für das Hg, auf dessen Fläche sich die Messung bezieht. Ein eingeschmolzener Platindraht p vermittelt die Leitung. Um etwaige Unregelmässigkeiten wahrzunehmen, kamen auch Röhrchen mit mehreren seitlichen Quecksilberflächen zur Verwendung. Ein Kork K trägt das Gefäss in einem Becherglase. Nach-

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. Physik. Chem. 1. p. 588. 1887.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

dem auf *e* und in *cd* Quecksilber gegeben ist, wird der Electrolyt etwa bis *f* eingegossen. Das vom Strahle abgeflossene Hg vereinigt sich mit demjenigen in *cd*. Letzteres

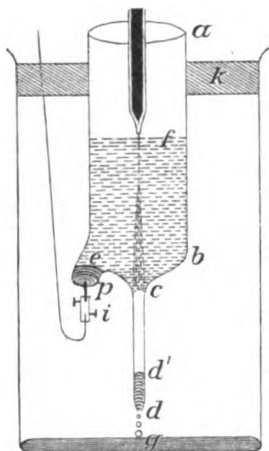


Fig. 1.

steigt bis *c* und fließt dann ab bis *d'* u. s. w. Da die nach *c* gelangenden Hg-Tröpfchen sehr fein sind, kann man das untere Röhrrchen sehr enge (bis $\frac{1}{2}$ mm) nehmen und erreicht dadurch eine hinreichende Constanz der Flüssigkeitsoberfläche *f*. In den Säure- und verdünnten Salzlösungen erwies sich dies als sehr zweckmässig; denn hier vereinigten sich die abgeflossenen Tröpfchen sehr bald mit der Hauptmasse des Quecksilbers. In einigen concentrirten Salzlösungen, sowie in KOH und NaOH aber trat dadurch eine Störung ein, dass die Tropfen sich nicht sofort mit der Hauptmasse ver-

einigten, sondern solange unvereinigt blieben, dass schliesslich in *cd* nur noch ein Conglomerat feiner Tröpfchen vorhanden war, und bei *d* dann auch Flüssigkeit mit herausgelangte. Am auffälligsten verhielt sich eine (saure) Lösung von SnCl_2 , in welcher die Tröpfchen Tage lang unvereinigt blieben. Dies trat noch bei sehr starker Verdünnung der Zinnchlorürlösung ein. Abgesehen von solchen Fällen bietet die beschriebene Anordnung noch den Vortheil, dass man das abgeflossene Hg bei *g* im Becherglase völlig rein zum neuen Gebrauche wieder vorfindet. Nur muss man verhüten, dass das bei *d* abfließende Hg durch Spritzen an die Metalltheile *i* verunreinigt wird, welche die Leitung zu dem Platindraht vermitteln, diese also firnissen, oder aus Eisen oder Platin herstellen. Noch zu einem später zu besprechenden Zwecke ist dies Abflussgefäß zu gebrauchen.

Die exacte Untersuchung konnte sich nur auf solche Electrolyte erstrecken, in welchen die Kraft $\text{Hg}|\text{L}$ keiner beträchtlichen Veränderung unterliegt. Es kamen vor allem die Säuren und Salze der Halogene in Betracht, bei welchen

zwischen verschiedenen in derselben Lösung befindlichen Hg-Flächen sich keine bemerkenswerthen Differenzen zeigen, und welche keine Aenderung mit der Zeit aufweisen. Auf die Schärfe der einzelnen Bestimmungen sollte mehr Gewicht gelegt werden, als auf die Mannigfaltigkeit der Lösungen. Damit ferner im Capillarelectrometer keine Gasentwicklung störte, mussten die Säurelösungen stark verdünnt genommen werden. Ich bezeichne die Concentrationen wie Ostwald nach der Anzahl Liter, in welchen ein Gramm-Molecul enthalten ist.

Ostwald hat bei seinen Bestimmungen des Maximum der Oberflächenspannung die Verschiebungen des Meniscus an einer Ocularscale abgelesen. In der Meinung, dass es leichter sei zu beurtheilen, ob der Meniscus sich genau in seiner Nulllage befindet, resp. ihn möglichst genau stets auf dieselbe Marke einzustellen, als seine Verschiebung abzulesen, habe ich die ursprüngliche Lippmann'sche Methode der Einstellung durch Druckzugabe mit folgender Abänderung benutzt:

Die Einstellung geschieht nicht auf den Nullpunkt, der bei den Halogen-Electrolyten weiter zurücklag, sondern über ihn hinaus auf eine möglichst scharfe Marke nahe am Ende der Capillaren. Der höchste Druck, der dann bei der Einstellung vorkam, betrug ca. 500 mm Hg. Der Meniscus des 1,2 m hohen Capillarelectrometers befand sich in H_2SO_4 vom specifischen Gewicht 1,19 nahe am Ende der Capillaren. Der im Folgenden bestimmte Einstellungsdruck setzt sich zusammen 1) aus dem Lippmann'schen „Compensationsdruck“, welcher den Meniscus auf seine Nulllage bringt; 2) aus einem Zusatzdrucke, der den Meniscus von der Nulllage auf die EinstellungsMarke bringt, und der in jeder Lösung proportional¹⁾ der jedesmaligen Oberflächenspannung des Meniscus ist. Oder: Der Einstellungsdruck unterscheidet sich von einem Lippmann'schen Compensationsdrucke um eine für jede Lösung additive Constante, nämlich um denjenigen Druck, welcher bei metallischer Verbindung des unteren Hg mit dem Meniscus diesen von der Nulllage auf die gewählte Marke bringt.

Dass diese Messungsweise exactere Resultate liefert, als die Ostwald'sche, glaube ich aus dem Grunde annehmen

1) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 46. 1890.

zu dürfen, weil sich mit ihrer Hülfe leicht eine Eigenschaft der Curven fand, welche Hrn. Ostwald bei der grossen Sorgfalt seiner Messungen nicht hätte entgehen können. Es ist dies die Eigenschaft, dass keine der von mir untersuchten Curven genau symmetrisch zur Ordinate des Maximums liegt, sondern bei allen der Anstieg zum Maximum steiler ist, als der Abstieg. Die Abweichung von der Symmetrie war in allen Fällen so stark, dass ich die von Ostwald angegebene Methode der gleichen Einstellung entsprechend abändern musste, um nicht Fehler von häufig über 0,01 Volt zu begehen. Um die genannte Eigenschaft zu demonstrieren und die daraus sich ergebende Bestimmungsweise des Maximums selbst zu begründen, ist eine ausführliche Angabe reichlichen Beobachtungsmaterials nöthig, um so mehr, als Ostwald theoretische Gründe für eine Symmetrie anführt.

Zuerst eine Bestimmung mit allen Einzelheiten in der gemessenen Reihenfolge:

Unter den eingeschalteten electromotorischen Kräften e. K. in Dan. befinden sich die einzelnen abgelesenen Drucke in Millimetern Hg.

HCl = 10 l. Becherglas 1 Dan. = 1,0721 Volt. ¹⁾							
e. K. = 0,523	0,500	0,550	0,500	0,523	0,500	0,550	0,500
488,8	488,2	487,9	487,8	488,9	488,4	487,9	488,5
8,6	8,4	8,2	8,7	9,0	8,2	8,3	8,5
9,3	8,5	8,5	8,2	8,9	488,3	488,1	488,5
8,6	8,6	488,2	488,2	488,9			
8,0	488,4						
Mittel 488,7							
e. K. = 0,523	0,476	0,574	0,476	0,523	0,600	0,450	0,600
488,5	487,3	487,3	487,2	489,0	485,5	484,9	486,1
9,3	7,2	7,8	7,5		5,4	4,9	6,0
9,1	7,3	7,6	487,4		6,0	4,9	5,7
Mittel 489,0	487,3	487,5			485,6	484,9	485,9
e. K. = 0,650	0,400	0,650		0,70	0,523		
480,7	476,8	480,5		472,2	488,8		
0,7	6,9	0,2		2,5	9,0		
Mittel 480,7	6,6	0,7		2,4	9,0		
	476,8	480,5		472,4	488,9		

1) Meine fünf Clarkelemente, aus möglichst verschiedenen Materialien gefertigt, differirten um höchstens $\frac{1}{2}$ mv. und änderten sich in einem Jahre nicht. Nach Abschluss meiner Arbeiten fand ich Gelegenheit, sie mit einem von der Physik. Techn. Reichsanstalt beglaubigten Clarkelement zu vergleichen. Ihre e. K. beträgt danach bei 15° C. 1,4358 Volt, während meinen sämtlichen Angaben die Zahl

1 Lat. Cl. = 1,4350 [1 - 0,0,8 (t - 15)] Volt zu Grunde liegt.

Wie man sieht, werden stets auf beiden Seiten des Maximums zwei solche Drucke bestimmt, welche nahe gleiche Werthe haben: und zwar erst einer auf der einen Seite, dann der zugehörige auf der anderen und schliesslich der erste noch einmal. Die so zusammengehörigen Gruppen sind durch Striche abgetheilt. Dazwischen liegen Bestimmungen des Maximaldruckes.

Die einzelnen Mittelwerthe differiren nur noch höchstens um 0,3 mm. Aus ihnen werden die Generalmittel gebildet.

e. K. = 0,400	0,450	0,476	0,500	0,523	0,550	0,574	0,600
476,8	484,9	487,4	488,4	488,7	488,2	487,5	485,6
		7,8	8,2	8,9	8,1		5,9
		487,4	8,3	9,0	488,2		485,8
e. K. = 0,65	0,70		8,5	9,0			
480,7	472,4		488,4	8,9			
0,5			± 0,048	488,9			
480,6				± 0,037			

Ich habe den wahrscheinlichen Fehler der Generalmittelwerthe verschiedentlich, wie hier für 0,500 und 0,523, berechnet. Er betrug stets weniger als 0,1 mm. Der mittlere Fehler eines einzelnen Mittelwerthes (einer Bestimmung) ergab sich aus solchen Sätzen im Durchschnitt zu 0,14 mm. Für Drucke in der Nähe des Maximums erstrebte ich durch Häufung der Beobachtungen eine Genauigkeit von etwa 0,1 mm.

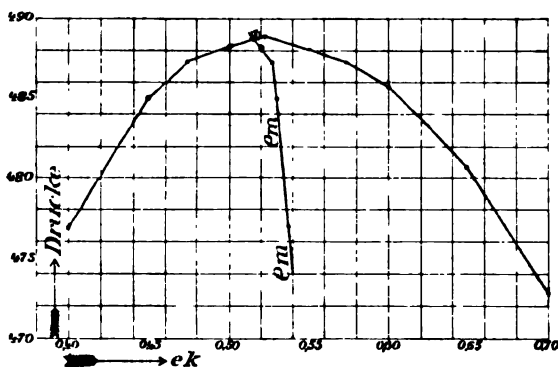


Fig. 2.

Die Generalmittelwerthe werden graphisch aufgetragen: die Drucke als Ordinaten, die e. K. als Abscissen Fig. 2. Nach geradliniger Verbindung der Punkte werden dann für

gleiche Drucke diesseits und jenseits des Maximum die zugehörigen e. K. e_1 und e_2 abgelesen und zwar stets nur in grösster Nähe der wirklich beobachteten Punkte. Wäre die Curve symmetrisch, so müssten die Mittel e_m aus je 2 zusammengehörigen Werthen e_1 und e_2 gleich sein und zwar die e. K. des Maximum bedeuten. Dies nahm Ostwald an. Unser Beispiel ergibt nun folgende Werthe:

Einst.-Dr.	e_1	e_2	e_m
476.8	0.400	0.673	0.537
485.0	0.452	0.607	0.530
487.4	0.476	0.575	0.526
488.2	0.490	0.550	0.520

In demselben Diagramm Fig. 2 und in etwas grösserem Maassstab auf Fig. 3 findet sich die Linie, welche die Werthe e_m verbindet. Ich glaube nun, dass aus den vorhandenen Beobachtungsdaten ein genauer Werth der e. K. des Maximum der Oberflächenspannung so zu gewinnen ist, dass diese Mittellinie in der gezeichneten Weise im Sinne ihrer letzten Richtung verlängert wird, bis sie die Linie des höchsten beobachteten Einstellungsdruckes, also hier 488,9 mm trifft. Für das Beispiel ergibt sich danach 0,516 Dan. als e. K. des Maximum, während nach der Ostwald'schen Weise durch Mittelnehmen der e_m 0,528 herauskommen würde.

Die Messung mit der Strahlelectrode ergab mit derselben Anordnung $\text{HCl} = 10\text{ l}$ im Becherglase, wobei also Tröpfchen zur gemessenen Hg-Fläche gelangten, vor der Messung im Capillarelectrometer für $\text{Hg}|\text{HCl}|\text{Sn}_2$ den Werth 0,5166 Dan., nachher denjenigen 0,5173 Dan. In der Anordnung des oben beschriebenen Abflussgefässes fand sich mit gleicher Lösung der Werth 0,5144 Dan. In Fig. 1 und 2 findet sich der mit der Strahlelectrode gemessene Werth als Sternchen.

Es seien noch von einer Reihe, in welcher die Asymmetrie nicht so stark ist, aufgeführt 1) die zu jeder e. K. beobachteten einzelnen Mittelwerthe der Einstellungsdrucke sammt den aus ihnen gezogenen Generalmitteln. 2) Die Berechnung der Werthe e_m nach der aus den Generalmitteln gezeichneten Curve.

HCl = 100 l. 1 Dan. = 1,0692 Volt.

0,350	0,400	0,450	0,500	0,528	0,550	0,574
464,3	475,8	484,3	489,1	490,0	491,3	491,9
				0,4	1,4	1,9
				0,8	1,6	2,2
				490,4	1,6	1,9
0,600	0,624	0,650	0,700		491,5	1,5
491,8	491,7	490,4	486,6		±0,046	1,6
1,9	1,0	0,6	6,6			1,8
1,6	491,4	0,3	486,6			491,8
1,7		490,4				±0,059
2,2						
491,8						
±0,071						
	0,750	0,80	0,85			
	480,5	472,6	462,7			
	0,5	2,7				
	480,5	472,7				

Einst.-Dr.	e_1	e_2	e_m
465,0	0,353	0,838	0,596
470,0	0,374	0,814	0,594
475,0	0,396	0,785	0,591
480,0	0,425	0,754	0,589
485,0	0,456	0,717	0,587
490,0	0,516	0,656	0,586
491,0	0,539	0,630	0,584

Die Curve der e_m trifft die Linie des Einstellungsdruckes 491,8 mm bei 0,582 Dan. Die Strahlelectrode gab im Becherglas die Werthe 0,5463 vorher und 0,5472 nachher, im Abflussgefäß 0,5478 Dan.

Dies ist ein Beispiel für den Fall, in welchem sicher eine Differenz zwischen den nach beiden Methoden gemessenen Werthen vorhanden ist.

In einigen weiteren Beispielen gebe ich nur die Berechnung der e_m .

HBr = 10 l. 1 Dan. = 1,0787 Volt.

Einst.-Dr.	e_1	e_2	e_m	
460	0,313	0,647	0,480	Strahlelectrode
465	0,332	0,620	0,476	
470	0,350	0,593	0,472	im gleichen } vorher: 0,4574
475	0,375	0,559	0,467	Becherglas } nachher: 0,4583
480	0,411	0,513	0,462	2. Electrode 0,4585
482	0,437	0,481	0,459	im Abflussgefäß: 0,4574
482,7	ergibt		0,458	

$\text{NaCl}^1) = 10 \text{ l.}$ $1 \text{ Dan.} = 1,0721 \text{ Volt.}$

Einst.-Dr.	e_1	e_2	e_m	
425	0,388	0,688	0,538	Strahlelectrode
430	0,417	0,656	0,537	im gleichen Becherglas Abflussgefäß: 0,5199
435	0,448	0,617	0,533	
437	0,464	0,596	0,530	
438	0,476	0,580	0,528	
439	0,492	0,560	0,526	
440	0,516	0,531	0,525	
440,4	ergibt		0,522	

$\text{KBr} = 10 \text{ l.}$ $1 \text{ Dan.} = 1,0738 \text{ Volt.}$

Einst.-Dr.	e_1	e_2	e_m	
460	0,313	0,645	0,479	2 Strahlelectroden
465	0,331	0,624	0,478	im gleichen Becherglas Abflussgefäß: 0,4582
470	0,351	0,599	0,475	
475	0,373	0,572	0,473	
480	0,400	0,536	0,468	
482	0,415	0,513	0,464	
483	0,426	0,500	0,463	
484,1	ergibt		0,461	

Die zu den vier letzten Beispielen gehörigen Linien der e_m und die einiger weiterer Curven finden sich Fig. 3. Die mit der Strahlelectrode gefundenen Werthe sind als Sternchen aufgetragen.

Es ist zu bemerken, dass das charakteristische Verhalten der Werthe e_m auch in dem einen von Ostwald angeführten Beispiele²⁾ vorhanden ist, ebenso in dem von den Hrn. Bichat und Blondlot gegebenen.³⁾ Auch ihre Werthe e_m nehmen nach dem Maximum zu fortwährend ab.

Die Abweichung der Curven von der Symmetrie gibt zu folgender Erörterung Anlass:

Sei $-E_m$ die e. K. des Maximum der Oberflächenspannung, unter deren Wirkung nach der Anschauung der Hrn. v. Helmholtz und Ostwald die Fläche $\text{Hg}|\text{L}$ also ladungslos ist, so hat diese Fläche bei Einschaltung der e. K. $-(E_m \pm \Delta E_m)$ die Ladung (dort vorhandene electromotorische Kraft) $[\text{Hg}|\text{L}]^4) = \mp \Delta E_m$, wenn keine Electrolyse eintritt, und die ganze Polarisation am Meniscus vorhanden ist, was

1) Um die Linie der e_m für diesen Electrolyt in der Fig. 3 aufnehmen, sind sämtliche Einstellungsdrucke um 25 mm erhöht.

2) l. c. p. 589.

3) Bichat u. Blondlot, Zeitschr. f. Phys. Chem. 2. p. 98. 1888.

4) Durch die eckige Klammer soll angedeutet werden, dass die Fläche polarisirt ist.

hier vorausgesetzt wird. Ihr Betrag ist der gleiche dies- und jenseit des Maximum, ihre Richtung entgegengesetzt. Ist die Kraft der vorhandenen Ladung nach dem Hg hin gerichtet (Anstieg zum Maximum), so erweist sich die (negative) Oberflächenspannung kleiner (schwächere Depression, stärkere Dehnung der Oberfläche), als bei umgekehrter Richtung, aber gleicher Grösse dieser Kraft.

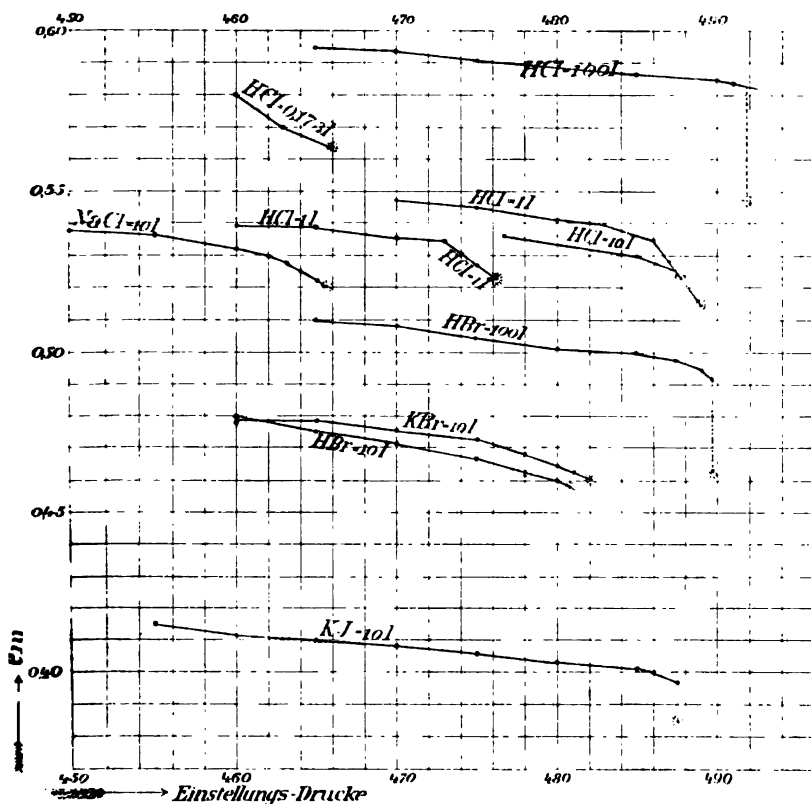


Fig. 3.

Unter der Annahme der Doppelschichten wäre sogar der Schluss zu ziehen, dass das Anion eine stärkere Dehnung der Grenzfläche hervorbringt als das Kation, wenn sie unter übrigens gleichen Verhältnissen als Belege der einen Fläche der Doppelschicht (die in beiden Fällen das gleiche Moment hat) dem Hg gegenüber liegen.

Man könnte an eine Verschiedenheit in den Dimensionen der Doppelschichten beider Fälle denken. Die aus dem Anion gebildete könnte eine grössere Dicke (Abstand der Condensatorbelege) haben. Die damit verbundene Vergrößerung der die Electricitätsmengen haltenden Anionen und folglich die Vergrößerung des Abstandes zwischen 2 von ihnen würde die erste Wirkung nicht völlig wieder aufheben, weil der mittlere Abstand zwischen 2 Anionen dabei langsamer abnähme, als die auf der Flächeneinheit befindliche Anzahl derselben. Die Capacität des Condensators hätte jenseit des Maximum höhere Werthe als diesseit. Nach der Larmor'schen Rechnung¹⁾ finde ich z. B. für $HBr = 101$ als Verhältniss dieser Capacitäten ca. 14:9. Auch eine Verschiedenheit der Dielectricitätsconstanten wäre möglich. Eine ähnliche Erklärung deutet Ostwald²⁾ für die Thatsache an, dass verschiedene Electrolyte für gleiche Ladungen ΔE_m diesseit des Maximum verschiedene Abnahmen der Oberflächenspannung vom Maximum ergeben. — Man könnte ferner an eine verschiedene Grösse der Ionen denken, sodass die abstossende Wirkung der Anionen aufeinander infolge einer grösseren Wirkungssphäre eine grössere wäre.

Nimmt man keine statischen Ladungen der Ionen mit Electricität an, so begibt man sich vorläufig einer näheren Einsicht in den Mechanismus der Polarisation. Man kann dann aber für die Asymmetrie der Curven ebenfalls einen, wenn auch weniger speciell gefassten Grund angeben. Dass nämlich die dem Hg zunächst liegenden Theilchen in den zwei betrachteten Fällen chemisch verschieden seien, nehmen auch die Hrn. Exner und Tuma³⁾ und J. Brown⁴⁾ an.

Beginnt bei oder kurz nach der e. K. des Maximums der Oberflächenspannung schon eine dauernde Electrolyse, so ist der langsamere Abstieg der Curve in anderer Weise zu erklären, wie ich früher⁵⁾ gezeigt zu haben glaube. Es befindet sich dann nicht mehr die ganze eingeschaltete e. K. — $(E_m + \Delta E_m)$ als e. K. der Polarisation am Meniscus. Letz-

1) Larmor, Phil. Mag. (2) 20. p. 426. 1885.

2) W. Ostwald, l. c. p. 599.

3) Exner u. Tuma, Wien. Ber. 97. p. 923. 1888.

4) J. Brown, Phil. Mag. 28. p. 384. 1889.

5) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 36. 1890.

terer hat also eine kleinere Ladung $[\text{Hg}|\text{L}]$, als ΔE_m , während die Ladung vor dem Maximum für e. K. $= -(F_m - \Delta E_m)$, wo keine dauernde Electrolyse vorhanden ist, den vollen Betrag $[\text{Hg}|\text{L}] = \Delta E_m$ aufweisen muss. Ausser den früher gegebenen augenfälligen Beispielen kann ich für diesen Fall aus meinen jetzigen bei Weitem genaueren Messungen das folgende beibringen.

In HCl vom specifischen Gewicht 1,096, also etwa $= 0,1731$ zeigten sich schon bei längerer Einschaltung einer e. K. $= -0,55$ Dan. Gasblasen; bei 0,65 Dan. erschienen dieselben schon so bald nach der Einschaltung dieser e. K., dass die Messung hier unterbrochen werden musste. Die gewonnenen Daten sind:

1 Dan. = 1,0762 Volt.

Einst.-Dr.	e_1	e_2	e_m	4 verschiedene Strahlelectroden im gleichen Becherglas geben:
460	0,505	0,655	0,580	
463	0,524	0,616	0,570	0,5642
465	0,540	0,592	0,566	0,5667
465,8	giebt		0,564	0,5637
vgl. Fig. 3.				0,5674

Für 5,8 mm Druckabnahme folgt hier ein Wachsen der e_m um 0,016 Dan., während für die verdünnteren HCl-Lösungen und die meisten anderen jetzt untersuchten Electrolyte, wo selbst bei langer Einschaltung von 0,7 Dan. kein Gas erschien, für 5,8 mm Druckabnahme die e_m höchstens um 0,010 Dan. wuchsen.

Soweit ich sehe, wäre übrigens eine analoge Erklärung des asymmetrischen Verlaufes der Curven auch bei diesen Lösungen wenigstens nicht unmöglich. Es ist nicht bewiesen, dass die dauernde Electrolyse erst mit dem Beginne der sichtbaren Zerlegung des Electrolyten ihren Anfang nimmt. Es scheinen vielmehr einige Erscheinungen, unter anderen auch die noch kürzlich von Hrn. Arons¹⁾ beschriebenen und so gedeuteten darauf hinzuweisen, dass wenigstens ein geringer Grad von Electrolyse schon bei recht niedrigen Kräften eintreten kann; besonders scheint nach den Versuchen des Hrn. von Helmholtz²⁾ absorbirtes Gas hierfür

1) L. Arons, Ber. Berl. Akad. 28. p. 969. 1890; Wied. Ann. 41. p. 473. 1890.

2) H. von Helmholtz, Wiss. Abb. 1. p. 823. 1882.

günstig zu sein. Dann wird aber voraussichtlich nicht mehr der ganze Betrag der eingeschalteten electromotorischen Kraft als e. K. der Polarisation am Meniscus wieder auftreten. Die Asymmetrie der Curven bedeutete dann, dass ein um so geringerer Betrag der eingeschalteten electromotorischen Kraft als e. K. der Polarisation wieder auftritt, je grösser die erstere ist: einen Satz, der im Falle bereits begonnener sichtbarer Electrolyse wohl anerkannt wird.

Dieselbe Wirkung würde eintreten, wenn auch an der grossen unteren Hg-Fläche des Capillarelectrometers eine Polarisation aufträte, welche nur sehr schwach zu sein brauchte, aber mit wachsender polarisirender Kraft zunähme.

Wenn aus solchen Gründen nicht die ganze eingeschaltete e. K. als Polarisation am Meniscus wieder aufträte, so müsste die e. K. $\text{Hg}|\text{L}|$ Strahlelectrode kleiner ausfallen, als die im Capillarelectrometer gemessene e. K. des Maximum der Oberflächenspannung. Denn, um im Capillarelectrometer die e. K. $\text{Hg}|\text{L}|$ zu neutralisiren, ist nach dieser Annahme eine polarisirende Kraft von entgegengesetzter Richtung, aber etwas grösserem numerischen Betrage nöthig, als die e. K. $\text{Hg}|\text{L}|$, die mit der Strahlelectrode gemessen wird.

Eine solche Differenz habe ich u. a. mit Sicherheit nur für die zu 100l verdünnten Säurelösungen HCl und HBr constatiren können, aber nicht für die concentrirteren, wo es unter der gegebenen Deutung eher zu erwarten wäre.

In der folgenden Tabelle (p. 585) finden sich die Resultate der an 15 Lösungen vorgenommenen Vergleichung der Strahlelectrode und des Capillarelectrometers. Alle Zahlen sind Volt.

Für diejenigen Lösungen, für welche auch von Ostwald Bestimmungen vorliegen, habe ich auch nach der von ihm benutzten Methode die e. K. des Maximum berechnet. Das Resultat fällt natürlich je nach den Werthen e_m , welche man dabei berücksichtigt, verschieden aus. Ich habe in möglichst engem Anschlusse an das von Ostwald¹⁾ gegebene Beispiel drei bis vier Werthe e_m dazu benutzt, von denen der dem Maximum entfernteste aus zwei Kräften e_1 und e_2 gewonnen ist, welche sich um ca. 0,25 Dan. unterscheiden.

1) Ostwald, l. c. p. 589.

Lösung	HCl = 0,173 l	HCl = 1 l	HCl = 1 l andere Lös.	HCl = 10 l	HCl = 100 l
Capillarel.	0,607	0,560	0,561	0,553	0,622
im Bechergl.	0,6072	0,5605	0,5614	0,5539	0,5857
	100	24	44	46	51
	067	12	34		
	108				
Strahlelectr. i. Abflussgef.	—	0,557 bis 0,561	0,5626 10	0,5514 16	0,5857 73 41
Differenz . .	—	—	—	—	0,037

Lösung	NaCl = 10 l	HBr = 0,9833 l	HBr = 10 l	HBr = 100 l	KBr = 0,4016 l
Capillarelec- trometer	0,560	0,501	0,494	0,528	0,472 0,476
im Bechergl.	0,5571	0,4873	0,4934	0,4964	0,4701
	87	0,4908	44	60	18
	91		47		41
Strahlelectr. i. Abflussgef.	0,5573 74	0,4898 98 78	0,4929 25	0,4964	0,4726 19 44
Differenz . .	—	0,010	—	0,032	—

Lösung	KBr = 1 l	KBr = 10 l	KBr = 100 l	HJ = 10 l	KJ = 10 l
Capillarel.	0,488	0,494	0,509	0,436	0,426
im Bechergl.	0,4763	0,4925	0,5003	0,4121	0,4128
	59	50	01	17	20
		49			
Strahlelectr. i. Abflussgef.	0,4828 39	0,4932 29	0,5053 57	0,4102	0,4121
Differenz . .	0,012 bis 0,004	—	0,009 bis 0,003	0,024	0,014

Berechnung der e. K. des Maximums nach Ostwald's Methode:

Lösung:	HCl=1 l	= 10 l	= 100 l	HBr=1 l	= 10 l	= 100 l	HJ=10 l
Ostwald	0,572	0,576	0,630	0,497	0,517	0,540	0,425
Paschen	0,576 0,574	0,566	0,627	0,511 ¹⁾	0,502	0,536	0,449

Die trotz der Verschiedenartigkeit der Materialien vorhandene recht leidliche Uebereinstimmung beweist, dass man

1) Die Lösung war etwas verdünnter.

es bei diesen Electrolyten mit ziemlich genau festzulegenden Werthen zu thun hat.

Bei fünf Lösungen liefert die Strahlelectrode sicher kleinere Werthe als das Capillarelectrometer, nämlich bei:

HCl = 100 l	HBr = 0,9833 l	HBr = 100 l	HJ = 10 l	KJ = 10 l
Differenz = 0,037	0,010	0,032	0,024	0,014 Volt

Die Lösung HJ war durch freies Jod röthlich gefärbt. Die Färbung verschwand bei längerem Fliessen, indem sich Quecksilberjodür (?) bildete. Bei Anwesenheit von freiem Jod erwies sich der Strahl merkwürdig unruhig. Ausserdem erschien im Capillarelectrometer bei längerer Einschaltung von über 0,4 Dan. Gas, sodass auf Messungen in dieser Säure nichts zu geben ist. Auch die Säure HBr hielt äusserst wenig freies Brom. Bei der Concentration 0,9833 l traten im Capillarelectrometer bei 0,60 Dan. geringe Störungen durch Haften des Meniskus ein. Gas ist hier jedoch nicht mit Sicherheit beobachtet. Die KJ-Lösung ist aus dem Grunde nicht beweisend, da das übrigens sehr reine Salz ziemlich stark, wahrscheinlich durch den Sauerstoff der vom Strahl mitgerissenen Luft zersetzt wird. Das Jod findet sich unten als HgJ (?) vor. Das entstehende Alkali ist leicht durch Lackmus in der Lösung nachzuweisen. Geringe Störungen traten auch bei KBr-Lösungen ein. Im Becherglase ergab z. B. die Strahlelectrode in KBr = 1 l sofort nach ihrer Ingangsetzung etwas grössere Werthe, als nach längerem Fliessen; im Abflussgefäss wurde solches nicht beobachtet. Die geringen Differenzen bei diesen Lösungen, halte ich daher nicht für sicher constatirt.

Es bleiben somit von den fünf Ausnahmen die beiden HCl = 100 l und HBr = 100 l, gegen welche sich nur sagen lässt, dass die Aenderungen des Druckes in der Nähe ihrer Maxima geringere sind, als bei den concentrirteren Lösungen, sodass die Sicherheit der capillarelectrischen Bestimmung nicht ganz so gross ist, als bei jenen.

III. Electromotorische Kraft Metall | Electrolyt.

Durch die vorhergehenden Auseinandersetzungen, welche u. a. die Berichtigung einer kleinen Ungenauigkeit der Ostwald'schen Methode zum Zweck haben, kann das Verdienst der

Ostwald'schen Arbeit natürlich ebensowenig geschmälert werden, wie durch die von mir früher vorgenommene Erörterung der Unvollkommenheiten, welche den von Ostwald zuerst für die Praxis construirten Tropfapparaten noch anhafteten. Sollte die Zukunft bestätigen, dass man auf diesem Wege die Kenntniss einfacher electromotorischer Kräfte gewinnt, so wird dieser von Hrn. von Helmholtz theoretisch und von Hrn. Ostwald daraufhin praktisch gebahnte Weg zur Lösung der wichtigsten Fragen des Galvanismus führen können.

Die Versuche Ostwald's in dieser Richtung beschäftigten sich mit dem in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand und behandeln denselben für einige Säurelösungen.

Der Mangel an Genauigkeit beeinträchtigt die von ihm gewonnenen Resultate nicht, da die hier aus anderen Gründen vorkommenden Fehler in den meisten Fällen diejenigen der Methode übertreffen.

Ich habe eine kleine Ergänzung zu diesen Resultaten liefern wollen, indem ich die Electrolyten in der Weise auswählte, dass das Anion stets das gleiche bleibt, nur das Kation variirt. Die Arbeit hat leider nicht soweit geführt werden können, wie es beabsichtigt war; doch genügen die bereits gewonnenen Resultate, um das zu beweisen, was zu erwarten ist, nämlich, dass für die einfache Kraft $M|L$ nur das Anion entscheidend ist, das Kation vielleicht gar keinen, jedenfalls aber nur sehr geringen Einfluss hat.

Als Metalle dienten nur Hg, amalg. Zn, zwei verschiedene Cd-Drähte, zwei verschiedene Pb-Streifchen, alle chemisch ziemlich rein. Das Cd und Pb waren blank geschmirlgelt und wurden wie das Zn vor jedem Versuche mit destillirtem Wasser gespült und mit Fliesspapier getrocknet. Oefter blieben sie vor der Messung längere Zeit in der gleichen Lösung.

Nachdem in dem oben beschriebenen Abflussgefäss die e. K. $Hg|L$ bestimmt war, liess man den Hg-Strahl aussetzen, [←]hängte das zu messende Metall M hinein und bestimmte die e. K. $Hg|L|M$. Da stets solche Lösungen genommen wurden, in welchen sich die e. K. $Hg|L$ nicht stark

veränderte, und meistens solche, welche die benutzten Metalle nicht stark angriffen, so war es auf diese Weise leicht, Aenderungen der e. K. $M|L^1)$ zu verfolgen. Gewöhnlich lieferte denn auch die Messung der e. K. $Hg|L|M$ nach 10 Minuten andere Werthe, als kurz nach dem Einsetzen des M. In der Tabelle weiter unten finden sich die nach 10 resp. 15 Minuten beobachteten Werthe. Ein $>$ vor der Zahl bedeutet, dass ihr numerischer Betrag in dieser Zeit gewachsen ist. Nach 10 Minuten war die weitere Aenderung meistens nur unbedeutend. Bisweilen trat erst ein Wachsen und dann eine Wiederabnahme ein, oder umgekehrt. Das erstere ist im ersten ausführlichen Beispiel durch ein \geq angedeutet, wo sich also das untere Zeichen auf die letzte Veränderung bezieht.

Zum Schlusse eines Beobachtungssatzes wurde die e. K. $Hg|L$ wieder bestimmt, und der Messungssatz wiederholt, wenn sich diese verändert hatte. Auch wurden zur Ermittlung der Genauigkeit der Zahlen an verschiedenen Tagen mit neu bereiteten Lösungen einige Reihen wiederholt. Von diesen sei ein ausführliches Beispiel gegeben. Alle Zahlen bedeuten Volts. Die eingeklammerten Zahlen unter $Hg|L$ bedeuten die am Schlusse des Beobachtungssatzes gewonnenen. Sie zeigen meistens eine kleine Abnahme, welche auf eine Verunreinigung der Lösung durch den Angriff der Metalle zurückzuführen ist. Beim Mittel $Hg|L$ sind sie nicht berücksichtigt, wohl aber bei der Berechnung der e. K. $L|M$.

Die Werthe $Hg|L|M$ sofort nach dem Einsetzen der Metalle, waren im bezeichneten Sinne um Beträge bis 0,02 Volt verschieden von den angegebenen. Verschiedene Stücke des gleichen Metalles lieferten mit Ausnahme des amalgamirten Zn aber noch stärker abweichende Werthe.

1) Die Messungen ergeben unter der Voraussetzung der Ladungslosigkeit des Strahles nur die Summe $M|L + Hg|M$, deren letztes Glied wir, wie Ostwald, vernachlässigen zu können glauben.

HCl = 1 l.

Hg L	Hg L Zn	L Zn	Hg L Cd ₁	L Cd ₁	Hg L Cd ₂	Datum
0,561 (0,559)	> 1,109	0,548			> 0,807	11/1.
0,559	> 1,123	0,564	> 0,818	0,260	> 0,814	14/1.
(0,556)	≅ 1,138	0,579	> 0,827	0,269	≅ 0,805	
0,558 (0,553)	1,126	0,568	> 0,813	0,256	> 0,791	16/1.
0,561 (0,560)	1,127	0,566				18/1.
0,560 (0,560)	> 1,124	0,564	< 0,786	0,226	> 0,806	28/1.
0,561 (0,560)	> 1,101	0,540	> 0,822	0,261	> 0,783	12/3.
0,560	> 1,121	> 0,560	> 0,813	> 0,254	> 0,801	Mittel

L Cd ₂	Hg L Pb ₁	L Pb ₁	Hg L Pb ₂	L Pb ₂	Datum
0,247	> 0,483	— 0,076			11/1.
0,256	> 0,490	— 0,067	> 0,538	— 0,018	14/1.
0,247	> 0,495	— 0,062	≅ 0,556	0	
0,234	> 0,494	— 0,060	> 0,536	— 0,017	16/1.
0,246	> 0,487	— 0,073	> 0,543	— 0,017	28/1.
0,223	> 0,533	— 0,027	> 0,535	— 0,025	12/3.
> 0,242	> 0,497	— < 0,061	> 0,542	— < 0,015	Mittel

In der Tabelle p. 590—591 finden sich Mittelwerthe aus allen Messungen in Volt. Wo Zahlen von Ostwald vorliegen, sind sie zum Vergleiche mit angeführt.

Die beiden letzten Lösungen sind nur mit aufgeführt, um die Variabilität der Kräfte in den SO_4 -Electrolyten hervortreten zu lassen. In $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ l}$ trat ausserdem eine so starke Auflösung der Metalle ein, dass die e. K. $\text{Hg}|\text{L}$ hier nachher um ca. 0,1 Volt gefallen war.

Um die oben ausgesprochene Gesetzmässigkeit zu zeigen, kann die Zusammenstellung (p. 592) der Chloreelectrolyte dienen.

Bei gleicher Anzahl im Liter gelöster Chloräquivalente ergeben sich nahe gleiche Werthe für jedes Metall. Die Uebereinstimmung ist bei grösseren Verdünnungen im allgemeinen eine bessere. Für das Hg , welches wegen der Constanz in diesen Electrolyten wohl am beweiskräftigsten ist, liegen die Differenzen bei starken Verdünnungen vielfach innerhalb der hier möglichen Fehlergrenzen. Die Zahlen

Messungen Metall | Electrolyt.

Lösung	Hg L ↓	Hg L Zn ↓	L Zn ↓	Hg L Cd ↓	L Cd ↓	Hg L Pb ↓	L Pb ↓	
HCl = 11	0,560	> 1,121	> 0,560	> 0,807	> 0,248	> 0,520	< 0,088	Paschen
= 101	0,551	> 1,159	> 0,610	> 0,820	> 0,272	> 0,558	+ > 0,006	
= 1001	0,584	> 1,224	> 0,643	< 0,823	< 0,242	> 0,599	+ > 0,018	
HCl = 11	0,529	(1,113)	0,584	(0,808)	0,279	(0,587)	+ 0,008	Ostwald
= 101	0,525	(1,177)	0,652	(0,807)	0,282	(0,558)	+ 0,033	
= 1001	0,553	(1,229)	0,676	(0,825)	0,272	(0,596)	+ 0,048	
KCl = 0,280 l	0,524	> 1,048	> 0,525	< 0,784	< 0,260	> 0,554	> + 0,030	Paschen
= 11	0,539	< 1,086	< 0,547	> 0,789	> 0,249	= 0,550	= + 0,011	
= 101	0,553	> 1,128	> 0,575	0,804	0,251	> 0,628	+ > 0,075	
= 1001	0,584	< 1,106	< 0,523	> 0,824	> 0,240	> 0,674	+ > 0,080	Ostwald
NaCl = 0,239 l	0,562	1,078	0,521	> 0,816	> 0,262	> 0,540	< 0,009	
= 11	0,556	1,070	0,512	0,822	0,266	> 0,623	+ > 0,068	
= 101	0,557	< 1,098	< 0,541	0,825	0,268	> 0,634	+ > 0,077	Paschen
= 1001	0,590	< 1,147	< 0,557	0,857	0,268	> 0,649	+ > 0,060	
MgCl ₂ = 0,971 l	0,546	> 1,071	> 0,525	0,798	0,252	> 0,573	+ > 0,027	
= 21	0,547	> 1,078	> 0,531	> 0,824	> 0,277	> 0,594	+ > 0,047	Ostwald
= 101	0,548	> 1,145	> 0,598	0,805	0,258	> 0,627	+ > 0,079	
= 2001	0,580	> 1,095	> 0,516	> 0,825	> 0,245	> 0,646	+ > 0,066	
BaCl ₂ = 0,609 l	0,562	> 1,075	> 0,512	> 0,822	> 0,259	0,569	+ 0,007	Paschen
= 21	0,555	> 1,108	> 0,554	> 0,804	> 0,249	0,589	- 0,016	
= 201	0,553	> 1,136	> 0,588	> 0,854	> 0,281	< 0,617	+ > 0,064	
= 2001	0,586	> 1,152	> 0,566	0,826	0,240	> 0,706	+ > 0,121	Ostwald
HBr = 0,2720 l	0,508	0,894	0,398	< 0,670	< 0,175	> 0,402	< 0,086	
= 0,9833 l	0,490	> 0,913	> 0,423	> 0,691	> 0,202	> 0,400	< 0,089	
= 101	0,498	< 1,060	> 0,567	> 0,780	> 0,238	> 0,442	- 0,051	Paschen
= 1001	0,496	> 1,106	> 0,610	> 0,742	> 0,246	> 0,466	- 0,029	
HBr = 11	0,469	(0,955)	0,496	(0,679)	0,220	(0,397)	- 0,062	
= 101	0,470	(1,058)	0,588	(0,714)	0,244	(0,445)	- 0,025	Ostwald
= 1001	0,476 ?	(1,101 ?)	0,628	(0,896 ?)	0,218	(0,469 ?)	- 0,009	
	0,488 ?	(1,111 ?)		(0,706 ?)		(0,479 ?)		

Lösung	Hg L ↓	Hg L Zn ↓	L Zn ↓	Hg L Cd ↓	L Cd ↓	Hg L Pb ↓	L Pb ↓
KBr = 0,402 l	0,474	<0,871	<0,399	>0,875	>0,203	>0,419	<0,054
= 1 l	0,483	>0,920	>0,441	<0,864	<0,186	>0,459	<0,018
= 10 l	0,493	<0,915	<0,422	<0,860	<0,167	>0,526	+>0,033
= 100 l	0,505	<1,001	<0,496	>0,869	>0,183	>0,552	+>0,046
HJ = 10 l	>0,411	>0,837	>0,427	>0,828	>0,117	<0,198	<0,213
= 100 l	0,417	>0,932	>0,515	>0,576	>0,159	>0,317	<0,101
= 1000 l	0,386	0,967	0,584	>0,598	>0,214	0,333	-0,051
HJ = 10 l	0,394	(0,842)	0,448	(0,514)	0,120	(0,258)	-0,136
= 100 l	0,409	(0,938)	0,529	(0,575)	0,166	(0,320)	-0,089
KJ = 0,795 l	0,400	>0,649	>0,250	>0,512	>0,113	0,250	-0,150
= 1 l	0,400	>0,634	>0,233	>0,513	>0,113	>0,258	<0,141
= 10 l	0,412	0,720	0,308	0,522	0,110	>0,319	<0,092
= 100 l	0,412	<0,781	<0,369	<0,531	<0,120	>0,353	<0,056
= 1000 l	0,386	<0,840	<0,454	0,586	0,199	0,386	-0,002
H ₂ SO ₄ = 2 l	0,818 bis 0,853 (0,701)	>1,470	>0,653	>1,097	>0,319	>0,816	+>0,089
= 20 l	0,797 bis 0,824 (0,817)	>1,492	>0,668	>1,105	>0,284	0,776	-0,043
= 200 l	0,818 bis 0,834 (0,825)	1,503	0,668	>1,095	>0,261	<0,710	->0,126
H ₂ SO ₄ = 2 l	0,813	(1,479)	0,666	(1,085)	0,272	(0,902)	+0,089
= 20 l	0,781	(1,489)	0,708	(1,084)	0,303	(0,892)	+0,111
= 200 l	0,783	(1,483)	0,700	(1,080)	0,297	(0,881)	+0,098
K ₂ SO ₄ = 2,152 l	0,670 bis 0,734	<1,288	<0,618	0,957	0,287	>0,775	+>0,105
= 20 l	0,700 bis 0,745	<1,308	<0,873	<0,809	<0,274	>0,805	+>0,105
= 200 l	0,720 bis 0,743	<1,304	<0,592	<0,966	<0,252	>0,825	>0,106

Zusammenstellung der Chloreelectrolyte.

Lösung	Hg L	Hg L Zn	L Zn	Hg L Cd	L Cd	Hg L Pb	L Pb
HCl = 1 l	0,560	> 1,121	> 0,560	> 0,807	> 0,248	> 0,520	- < 0,033
KCl = 1 l	0,539	< 1,086	< 0,547	> 0,789	> 0,249	0,550	0,011
NaCl = 1 l	0,556	1,070	0,512	0,822	0,266	> 0,623	> 0,068
MgCl ₂ = 2 l	0,547	> 1,078	> 0,531	> 0,824	> 0,277	> 0,594	> 0,047
BaCl ₂ = 2 l	0,555	> 1,108	> 0,554	> 0,804	> 0,249	0,539	- 0,016
Grösste Differenz	0,021	0,051	0,048	0,035	0,029	0,103	0,109
HCl = 10 l	0,551	> 1,159	> 0,610	> 0,820	> 0,272	> 0,553	> 0,006
KCl = 10 l	0,553	> 1,128	> 0,575	0,804	0,251	> 0,628	> 0,073
NaCl = 10 l	0,557	< 1,098	< 0,541	0,825	0,268	> 0,634	> 0,077
MgCl ₂ = 20 l	0,548	> 1,145	> 0,598	0,805	0,258	> 0,627	> 0,079
BaCl ₂ = 20 l	0,553	> 1,136	> 0,583	> 0,834	> 0,281	< 0,617	< 0,064
Grösste Differenz	0,009	0,061	0,069	0,030	0,030	0,081	0,073
HCl = 100 l	0,584	> 1,224	> 0,648	< 0,823	< 0,242	> 0,599	> 0,018
KCl = 100 l	0,584	< 1,106	< 0,523	> 0,824	> 0,240	> 0,674	> 0,090
NaCl = 100 l	0,590	< 1,147	> 0,557	0,857	0,268	> 0,649	> 0,060
MgCl ₂ = 200 l	0,580	> 1,095	> 0,516	> 0,825	> 0,245	> 0,646	> 0,066
BaCl ₂ = 200 l	0,586	> 1,152	> 0,566	0,826	0,240	> 0,706	> 0,121
Grösste Differenz	0,010	0,129	0,127	0,034	0,028	0,107	0,103

dieses Metalles nehmen mit der Verdünnung im allgemeinen bei Säuren bis zu ca. 10 l ab und dann schneller wieder zu, bei Salzen wachsen sie bis zu etwa 10 l langsamer, dann schneller. Von 10 l an fallen die Werthe für die Salze mit denen der zugehörigen Säure zusammen.

e. K. Hg | Anion:

Chlor			Brom			Jod		
= 1 l	10 l	100 l	= 1 l	10 l	100 l	= 10 l	100 l	1000 l
HCl = 0,560	0,551	0,584	HBr =			HJ =		
KCl = 0,539	0,553	0,584	0,490	0,493	0,496	0,411	0,417	0,386
NaCl = 0,556	0,557	0,590	KBr =			KJ =		
½ (MgCl ₂) = 0,547	0,548	0,580	0,483	0,493	0,505	0,412	0,412	0,386
½ (BaCl ₂) = 0,553	0,553	0,586	M.: 0,487	0,493	0,501	0,412	0,415	0,386
Mittel	0,552	0,585						

Auf die starke Wirkung sehr geringer Mengen Jod hat Ostwald bereits hingewiesen. Hinweise auf die demonstrierte Gesetzmässigkeit finden sich ferner bei mehreren Beobachtungen, u. a. bei Ostwald und noch neuerdings auf Grund sehr ausführlicher Beobachtungen bei den Hrn. A. Ober-

beck und J. Edler.¹⁾ Aber so übereinstimmende Werthe, wie die e. K. Hg|L in meinen Versuchen ergab, sind von ihnen, wie von mir für andere Metalle nicht erhalten.

Im Hinblick auf diese Thatsachen ist es wenig wahrscheinlich, dass eine von Hrn. F. Braun²⁾ über Tropfelectroden geäußerte Ansicht der Wirklichkeit entspricht. Die Differenz Hg|Electrolyt|Tropfelectrode soll daher stammen, dass das tropfende Hg durch einen *molecularen Strom* (den Ladungsstrom, der die Spannungsdifferenz Hg|L aufzurichten strebt) electrolytisch mit dem Kationenmetall überzogen (amalgamirt) wird. Danach müsste gerade das Kation des Electrolyten bei diesen Erscheinungen die Hauptrolle spielen. Ostwald hat bereits in einem Referate über Braun's Arbeit auf diesen Widerspruch mit den Thatsachen hingewiesen.

IV. Ueber die Warburg'sche Activität des Sauerstoffes an Electroden.

Die von Viard³⁾ zuerst beobachteten und von Warburg⁴⁾ neuerdings in ihren Gesetzmässigkeiten studirten Erscheinungen an „Luftelementen“ sind in der ihnen von Warburg gegebenen Deutung insofern interessant, als diese Interpretation es unternimmt, wenigstens einen Theil der electromotorischen Kraft auf chemische Vorgänge zurückzuführen. Vom Metall der Electrode geht nach Warburg in jedem Electrolyten unter der Mitwirkung des absorbirten Sauerstoffes etwas in Lösung. Es bildet sich in nächster Umgebung der Electrodenoberfläche eine vom Electrolyten verschiedene Salzlösung, deren Kation vom Electrodenmetall, deren Anion vom Electrolyten geliefert wird. Dadurch wird in allen beobachteten Fällen das Metall positiver gegenüber dem Electrolyten. Die Auflösung des Metalls der Electrode zeigt Warburg durch Schüttelversuche für Hg in MgSO₄ und HCl.

Da ich kürzlich Gelegenheit hatte, die Warburg'schen

1) A. Oberbeck u. J. Edler, Wied. Ann. 42. p. 209. 1891.

2) F. Braun, Wied. Ann. 41. p. 458. 1890.

3) Viard, Ann. de chim. et de phys. (3) 36. p. 129. 1852.

4) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 320. 1889.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIII.

Anschaunungen zur Erklärung einiger Erscheinungen heranzuziehen¹⁾, suchte ich mich über die hierher gehörigen That- sachen durch eigene Versuche zu informiren. Ausserdem bieten die „Luftelemente“ ein Mittel, die Variabilität der oben bestimmten e. K. innerhalb gewisser Grenzen kennen zu lernen. Meine Luftelemente weichen von denen War- burg's etwas ab. Eine 50 bis 70 cm lange Glasröhre *abc* erhält in der Fig. 4 gezeichneten Weise einen Glasballon *K*

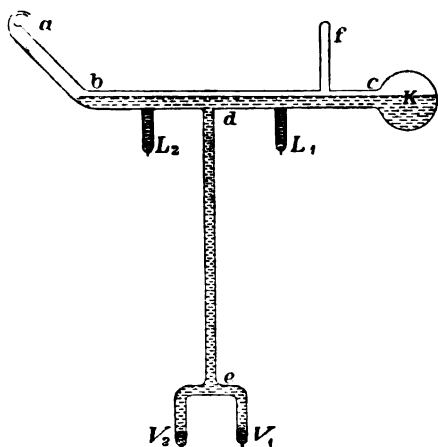


Fig. 4.

zum Kochen des Electrolyten, der bei *f* eingefüllt wird. *L*₁ und *L*₂ sind Ansätze mit eingeschmolzenem Pt-Draht. Die angeblasene 70 cm lange und inwendig 6 mm dicke Röhre *de* endet in zwei ebenfalls mit Pt-Draht versehene Electroden *V*₁ und *V*₂. Die letzteren werden Vacuum-, die ersteren *L*₁ und *L*₂ Luftpolelectroden. In einem zweiten und drit-

ten Rohre waren je drei Electrodenansätze vorhanden. Nur die Versuche mit Hg und Amalgamen will ich im Folgenden beschreiben.

Zunächst wird das Hg durch *a* oder *f* eingebracht und so auf die Ansätze vertheilt, dass es *L*₁ und *L*₂ in der gezeichneten Weise ganz (bei einigen meiner Versuche nur theilweise) erfüllt und bei *V*₁ und *V*₂ jedenfalls die Pt-Drähte ganz überdeckt. Dann wird der Electrolyt unter einer entsprechenden Neigung des Rohres durch *f* in *K* eingegossen, und *f* abgeschmolzen. Nachdem nun *a* an eine Wasserstrahl- luftpumpe angesetzt ist, wird der Electrolyt in *K* genau in der Warburg'schen Weise durch gelindes Erhitzen unter seinem Dampfdrucke 20 bis 30 Minuten ausgekocht. Nach-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 828. 1890.

dem die Röhre dann unter beständigem Kochen der Flüssigkeit bei a abgeschmolzen ist, wird der Electrolyt über die 4 resp. 6 Electroden gegossen und dort nochmals durch Erhitzen derselben gekocht und zwar besonders sorgfältig bei V_1 und V_2 . Darauf wird das Rohr an einen vor starken Erschütterungen geschützten Platz gesetzt und so geneigt, dass die Flüssigkeit in der gezeichneten Weise das Rohr bc halb erfüllt, also die Electroden sämtlich mit einander leitend verbindet, das Rohr ab aber nicht absperrt. Nun werden in regelmässigen Intervallen die Potentialunterschiede der Electroden mit dem Capillarelectrometer ermittelt. Zeigen sie keine starke Veränderung mehr, so wird, gewöhnlich 12 bis 24 Stunden nach der Abkühlung, bei a geöffnet, sodass jetzt Luft zu der Oberfläche der Flüssigkeit in bc gelangt. Nun folgt die Beobachtung der Veränderungen, welche an den Electroden L vor sich gehen.

Abgesehen von der etwas einfacheren und handlicheren Anordnung sei auf die folgenden Unterschiede dieses Verfahrens von demjenigen Warburg's hingewiesen:

1) Warburg verband eine Röhre, welche im Vacuum ausgekochte Flüssigkeit enthielt, mit einer ebensolchen, deren Flüssigkeit aber nicht ausgekocht war. Durch das Kochen wurde die eine Flüssigkeit sicher concentrirter, als die andere, sodass dadurch eine neue, nicht controlirte e. K. entstand. Doch kann dieser Umstand bei den von Warburg benutzten verdünnten Lösungen jedenfalls nur geringen Einfluss gehabt haben. 2) Warburg geht aus von zwei oder mehr Luftpolectroden und bestimmt die Veränderung der einen, wenn die Luft ihrer Flüssigkeit entfernt wird. Auf Warburg's Luftpolectroden, welche sich, wie die Vacuum-electroden V_1 und V_2 meiner Anordnung, unter einer 60 cm hohen Flüssigkeitssäule befanden, wirkte nur der Sauerstoff ein, der in der Flüssigkeit dieses Rohres vor ihrer Einbringung vorhanden war. Neuer Sauerstoff konnte nicht von der Oberfläche bis zu den Luftpolectroden diffundiren. Meine Anordnung geht aus von zwei oder mehr Vacuum-electroden und verfolgt die Veränderung der einen, wenn in ihre Flüssigkeit mit der Zeit Luft hineindringt. Da sich über der Metallfläche dieser Electrode meistens nur eine Schicht

Flüssigkeit von wenigen Millimetern Höhe befand, war die Gelegenheit zur Sättigung derselben mit Luft eine günstigere, als bei Warburg.

Einen weiteren Vorthail sehe ich in der Benutzung des Capillarelectrometers, bei welchem jedenfalls nur sehr geringe Electricitätsmengen in Bewegung gesetzt werden. Stromgebend nimmt die e. K. der Luftelemente schnell ab, sodass Warburg's Methode der Ladung eines Condensators nicht in allen hier vorkommenden Fällen brauchbar bleibt (Pt- und Ag-Luftelemente, welche nach Warburg eine sehr geringe Capacität besitzen und nach der Ladung seines Condensators von 1 Mikrofarad Capacität eine merkliche Abnahme ihrer e. K. erfuhren).

Trotz dieser Verschiedenheiten fand ich Warburg's Resultate wieder: nämlich die hohe Kraft der Luftelemente Hg, SO_4 , die kleine derjenigen Hg, Halogenelectrolyt. Nur erhielt ich im allgemeinen etwas grössere Zahlen, was nach den obigen Auseinandersetzungen erklärlich erscheint.

Nach dem Zutritt der Luft begannen die Electroden *L* bald positiver zu werden (electronegativer, nach Warburg kathodischer), und zwar um so eher, je kürzer und breiter die Flüssigkeitssäule über ihnen war. Bei einer Säule von 4 mm Höhe und 11 mm Dicke war gewöhnlich nach 4 bis 6 Stunden bereits eine beträchtliche Veränderung im angegebenen Sinne eingetreten. Bei einer Säule von 4 bis 6 cm dagegen erst nach etwa 24 Stunden. Noch etwas länger, bis 2 Tage, dauerte es, wenn die Flüssigkeitssäule 4 bis 6 cm lang und nur 5 mm dick war. Ebenso war die Dauer der Aenderung selbst in den letzten zwei Fällen eine grössere. Sie verlief *cet. par.* sehr schnell bei den Halogenelectolyten, etwas langsamer bei Sauerstoffelectrolyten. Bei den ersteren erreichte die e. K. der Luftelemente ausnahmslos ein Maximum, von welchem sie langsam wieder etwas herunterging. Bei den letzteren nahm sie nicht wieder ab, vergrösserte sich vielmehr nach Beendigung des schnellen Wachsens noch langsam um geringe Beträge, solange die Beobachtung fortgesetzt wurde. Auf die Grösse der schliesslich erreichten e. K. schien die Variirung der Flüssigkeitshöhe über den

L-Electroden innerhalb der bezeichneten Grenzen keinen Einfluss zu haben.

Als Beispiele seien angeführt:

I. Hg, HCl normal.

Ueber L_1 und L_2 steht eine 5 mm hohe, über L_3 eine 4 cm hohe Flüssigkeitsschicht. Die Zahlen sind Millivolts.

	$V_1 L_1$ →	$V_2 L_1$ →	$V_2 L_2$ →	$V_2 L_3$ →
12 Stunden nach der Zusammen- setzung noch evacuiert	- 0,6	+ 9	+ 8	- 0,5
4 Stunden nach dem Luftzutritt .	+ 7	+17	+17	- 2
12 " " " " " " " "	+46	+36	+50	+44
Nach 2 Tagen " " " " " "	+42	+32	+45	+40
" 3 " " " " " " "	+43	35	+45	+42
" 4 " " " " " " "	+42	33	43	38

Warburg gibt nur 3 mv. für sein Luotelement Hg, HCl an.

II. Hg, $ZnSO_4$ spezifisches Gewicht = 1,147.

L_1 ist 6 mm hoch mit Flüssigkeit bedeckt, L_2 ist 4 cm hoch mit Flüssigkeit bedeckt.

	$V_1 L_1$ →	$V_2 L_1$ →	$V_1 L_2$ →	$V_2 L_2$ →
Evacuiert nach dem Erkalten . .	- 9	- 54	+ 8	-35
" " nach 18 Stunden . . .	- 23	- 74	+ 41	- 9
Unmittelbar nach dem Luftzutritt	- 25	- 70	+ 21	-25
3 Stunden nach dem Luftzutritt .	+ 7	- 36	+ 12	-29
4 " " " " " " " "	+ 30	- 17	+ 18	-30
1 Tag nach dem "Luftzutritt" . .	+ 89	+ 53	+ 45	+ 5
2 " " " " " " " "	118	87	65	33
3 " " " " " " " "	130	98	83	54
4 " " " " " " " "	133	104	102	74
6 " " " " " " " "	127	104	113	90
7 " " " " " " " "	136	111	113	88

Warburg findet für das Luotelement Hg, $ZnSO_4$ 76 mv.

In der folgenden Zusammenstellung der ebenso untersuchten Luotelemente gebe ich an 1) die electromotorische Kraft kurz vor dem Luftzutritt e_0 , 2) diejenige bei Beendigung der schnellen Aenderung e_1 (bei den Halogensalzen also das Maximum), 3) diejenige kurz vor dem Abbrechen der Beobachtungen e_2 . Die Zahlen werden für jede *L*-Electrode einzeln angegeben, und bedeuten die e. K. zwischen diesen

und einer und derselben *V*-Electrode, welche mittlere Werthe ergab.

Lösung	L, V	e_0	e_1	e_2	Bemerkung
NaCl = 2 l	L_1	-18	+16	+14	Ueber L_2 65 mm Flüssigkeit. Hier erst nach 3 Tagen eine Aenderung. Abbruch vier Tage nach d. Luftzutr.
	L_2	+ 3		+10	
	L_3	-11	+14	+ 4	
KBr sp. Gew.=1,038	L_1	+ 1	+28	+25	Abbr. 5 Tage n. d. Luftzutr.
	L_2	+ 2	+26	+21	
KJ Gew.=1,027	L_1	+14	+64	+46	Abbr. 4 1/2 Tage n. d. "
	L_2	+ 9	+66	+32	
MgSO ₄ sp. Gew.=1,04	L_1	-0,5	+164	+194	" 5 1/2 Tage " " "
	L_2	+53	159	193	
	L_3	+41	153	199	
KCN sp. Gew.=1,114	L_1	- 1	+38	+30	" 6 " " "
	L_3	-0,5	+24	+16	
KCN sp. Gew.=1,024	L_1	- 7	+71	+30	" 14 " " "
	L_2	0	52	14	
	L_3	+11	31	22	

Warburg findet für Hg, NaCl 3, für Hg, MgSO₄ 158 mv.

Zu der Wiederabnahme der *e*. K. bei den Halogensalzen ist noch zu bemerken, dass dieselbe nicht dadurch zu erklären ist, dass etwa Luft zu den Vacuumelectroden gelangt sei; ich habe, wie Warburg nach 10 Tagen, auch nach 3 Wochen noch kein sicheres Anzeichen dafür finden können, dass solches eintrat.

An die KCN-Lösung, welche sich den Halogensalzen analog verhält, knüpfe ich folgende Bemerkung. Die Versuche mit Tropfelectroden¹⁾ führten für KCN zu dem folgenden scheinbaren Widerspruche. In verdünnten Lösungen von KCN war der ganz eintauchende Strahl negativ gegenüber der unteren Hg-Fläche, während nach den Angaben der Strahlelectrode und des Capillarelectrometers das untere Hg negativ gegen den Electrolyten, der Strahl also gegen diese Fläche positiv war. Diese Beobachtungen habe ich an der im letzten Beispiele verwendeten Lösung wieder bestätigt gefunden. Nach Betrachtungen, die ich an anderem

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 57. 1890.

Orte¹⁾ entwickelt habe, ist dies so zu deuten, dass das Hg ca. 0,001" (ganz eintauchender Strahl) nach der erfolgten Benetzung mit KCN stärker negativ gegenüber der Lösung ist, als nach längerer Zeit. Die unterhalb der Abscissenaxe befindliche „Ladungscurve“ hat ein Minimum. Die Versuche mit den Luftpfelementen zeigen, dass jedenfalls eine Ursache dieser Wiederabnahme der negativen Werthe in der Einwirkung des in der Lösung absorbierten Sauerstoffes vorhanden ist, durch welchen das Metall stets positiver wird.

Die zwei verschiedenen Theile der „Ladungscurve“ sind also in diesem Falle scharf voneinander geschieden: der erste, dem Beginne der Berührung unmittelbar folgende, in welchem das Hg eine schnell zunehmende negative Ladung erhält (früher: die Ausbildung der eigentlichen Kraft $\text{Hg}|\text{KCN}$), der zweite: die infolge der Einwirkung des Sauerstoffes verursachte Wiederabnahme des bereits erreichten negativen Ladungsbetrages (früher: Warburg'sche Wirkung).

Warburg gab den Erscheinungen des Capillarelektrometers und der Tropfelectroden später²⁾ die Deutung, dass bei ihnen die von ihm angenommene auf der Hg-Fläche condensirte Schicht Quecksilbersalz sei es durch Electrolyse (Capillarelektrometer) oder durch Dehnung (Tropfelectrode) verdünnt wird. Daher stamme die Zunahme der Oberflächenspannung bis zu einem Maximum und die electrische Differenz bei der Tropfelectrode. In beiden Fällen ist das durch die Verdünnung entstehende Concentrationselement das gleiche: daher die Gleichheit der e. K. der Tropfelectrode und des Maximum der Oberflächenspannung.

Nach dieser Anschauung war zu erwarten, dass Luftelemente Hg, KCN sich analog den capillarelectrischen Erscheinungen in diesem Electrolyten entgegengesetzt den mit anderen Electrolyten gefüllten Luftpfelementen verhalten würden. Die Lösung KCN spec. Gew. = 1,024, mit der das zuletzt angeführte Luftpfelement gefüllt war, gab vor und nach ihrer Verwendung im Luftpfelement die oben für verdünnte KCN-Lösungen beschriebenen Erscheinungen im 3 mm Rohr (Capil-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 801. 1890.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

larelelectrometer) und den Tropfelectroden; im Luftelement war aber, wie in allen von Viard und Warburg untersuchten Lösungen, die Vacuumelectrode negativ gegen die Luftelectrode. In einem Falle, wo sie ihre Wahrscheinlichkeit hätte bewähren können, steht demnach die Warburg'sche Deutung der capillarelectrischen Erscheinungen mit den Thatsachen nicht im Einklang.

Die Hypothese, durch welche Warburg die Erscheinungen an den Luftelementen erklärt, nämlich, dass das Metall der Electrode unter der Mitwirkung des absorbirten Sauerstoffs auch in völlig indifferenten Salzlösungen gelöst wird, habe ich durch folgende Versuche zu prüfen gestrebt.

Es ist bekannt, dass Amalgame von geringem Metallgehalte unbeständig sind. Zink-Amalgam vom Procentgehalte 0,0₃ hat in völlig neutraler ZnSO_4 -Lösung gegen reines Hg eine Spannungsdifferenz von etwa 1,14 Volt, gegen Zn eine solche von etwa 0,12 Volt. Aber das Amalgam ändert sich bei ruhigem Stehen unter der Lösung. Seine electromotorische Stellung rückt dem Hg allmählich immer näher; noch weniger Zn haltende Amalgame ändern sich bedeutend schneller. Versuche¹⁾, deren electromotorische Stellung genau zu bestimmen, sind bisher nicht geglückt. Ein ca. 0,0₇ proc. Amalgam, welches in ZnSO_4 anfangs um mehr als 1,1 Volt negativ gegen Hg ist, unterscheidet sich nach 4 Stunden fast nicht mehr vom Hg. Eine chemische Einwirkung der völlig neutralen Lösung auf das Amalgam anzunehmen, hatte man bisher keinen Grund. Nach Warburg wäre es möglich, dass der in den Lösung absorbirte Sauerstoff zu einer chemischen Einwirkung Veranlassung gibt. Vom Metall der Electrode wird etwas gelöst. Etwa gebildetes Hg-Salz müsste durch das Zn des Amalgams solange reducirt werden, als noch Zn in letzterem vorhanden ist. Es kann also zunächst nur Zn aus dem Amalgam verschwinden. Einige Versuche bestätigten diese Vermuthung.

Die oben beschriebenen Luftelemente wurden mit etwa 0,0₈ Proc. Zn haltendem Amalgam und völlig neutralem ZnSO_4 beschickt. Die Neutralisation geschah durch längeres Stehen-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 187. 1890.

lassen unter häufigem Schütteln mit etwas ZnO ; dann wurde die Lösung mit überschüssigem Zinkcarbonat gekocht, blieb 2 Tage in der Kälte stehen und wurde nun filtrirt.

Die Electrodenansätze erhielten verschiedene Mengen Amalgam: einige wurden ganz gefüllt, andere nur bis zur völligen Bedeckung der Pt-Drähte. Nach der Fertigstellung der Luftelemente wurde bei f ein Zinkstab eingeführt, und mit ihm sämtliche Electroden verglichen, um die electromotorische Stellung ihrer Amalgammengen, die sich durch das Auskochen immerhin etwas ändern konnte, festzulegen. Dann blieb das Luftelement sich selbst überlassen.

Die Wirkung des Sauerstoffes zeigte sich bald und zwar zunächst darin, dass die Luftelectroden L etwa nach der bei anderen Luftelementen beobachteten Zeit um einige Millivolts positiver wurden. So blieben sie dann einige Zeit unter geringer Zunahme der e. K., um sich darauf wieder zu ändern und zwar nun schneller und sehr viel bedeutender. Das Ende trat damit ein, dass sich die Electroden L wie reines Hg verhielten, während sich diejenigen V überhaupt nicht, oder nur sehr wenig geändert hatten. Die letzte bedeutende Veränderung trat um so eher ein und war um so eher beendet, je weniger Amalgam die L -Electrode hielt, während für den Beginn der ersten geringen Aenderung nur die Höhe der Flüssigkeit über dem Amalgam entscheidend war. Von den drei Luftelementen, welche ich mit Amalgamen ansetzte, will ich über das erste eingehende Angaben machen.

I. Luftelement Zink-Amalgam, ZnSO_4 spec. Gew. 1,147, der lichte Durchmesser beider L -Electroden betrug 1,1 cm.

L_1 hielt eine 2 cm hohe Schicht Amalgam und darüber 4 cm hoch Flüssigkeit.

L_2 hielt eine 6,5 cm hohe Schicht Amalgam und darüber 5 cm hoch Flüssigkeit.

Vor dem Gebrauch fand sich für die benutzten Materialien $\text{Am} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn} = 0,093$ Volt. Nach dem Luftzutritt im Luftelement $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | L_1 = 0,103$ V. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | V_2 = 0,099$ V.

Datum ¹⁾	$V_1 L_1$	$V_2 L_1$	$V_1 L_2$	$V_2 L_2$	Bemerkungen
22. Dec. evac.	+2 mv.	+2 mv.	0	+ 0	Hier wird Luft eingelassen.
23. "	+2	+2	+0,5 mv.	+0,5 mv.	
24. "	8	7	+1,3	+0,5	
25. "	7	7	-0,5	-0,5	
26. "	*14	13	0	-0,5	
27. "	20	20	0	-0,5	
28. " Mitt. 12 ^h	1,172 Volt.	1,171 Volt.	+ 4	+ 2	
28. " Ab. 5 ^h	1,208	1,206	+ 4	+ 2	
29. "	1,221	1,221	+ 1	+ 2	ändert sich nicht wesentlich bis zum 2. Jan.
1. Jan.	1,227	1,226	+ 2	+ 2	
2. "	1,224	1,222	+ 4	+ 3	
3. "	1,224	1,222	+10	+ 9	
4. "	1,225	1,225	+16	+16	
5. "	1,229	1,228	+23	+22	
6. "	1,230	1,229	0,326 Volt.	0,325 Volt.	
7. "	1,233	1,231	1,216	1,214	
8. "	1,233	1,232	1,244	1,243	keine bemerkenswerthen Aenderungen mehr.
9. "	1,234	1,232	1,246	1,244	
13. Jan.	1,236	1,235	1,243	1,242	

Am 13. Jan. fand sich $Zn | ZnSO_4 | L_1 = 1,338$ Volt. $Zn | ZnSO_4 | V_2 = 0,103$ Volt. In der abgeschütteten Flüssigkeit ergab reines Hg für $Zn | ZnSO_4 | Hg = 1,333$ V., nach 1stündigem Stehen 1,317 Volt, nach 3 Stunden 1,321 Volt.

Genau ebenso verhielt sich ein zweites Luftelement mit drei Luftpolektroden, $ZnSO_4$ vom spec. Gew. 1,165 und ähnlichem Zn-Gehalte des Amalgams. Folgende Daten seien angeführt. Die Zahlen bedeuten Tage nach dem Luftzutritt.

	Höhe des Amalg.	Electroden Höhe des $ZnSO_4$	licht. Durch- mess. d. Elec.	Beginnder ersten Aenderung	zweite grössere Aenderung beginnt endet	
	in cm	in cm	in cm			
L_1	2	1	0,5	1	3	4
L_2	5	3,5	1,1	2	12	15
L_3	5	4,2	0,5	2	12	17

Auch hier verhielten sich die L beim Abbrechen der Beobachtung wie reines Hg in derselben Lösung; die V hatten sich nicht geändert. Ein drittes Luftelement Zn-

1) Die Beobachtungen sind Mittags zwischen 12 und 5 gemacht.

Am, ZnSO_4 war mit concentrirterem ZnSO_4 und bedeutend mehr Zn haltendem Amalgam zusammengesetzt. Nach dem Luftzutritt differirten sämtliche Electroden um etwa 0,06 Volt. von reinem Zn, voneinander aber wenig. Es war $\text{Zn} | V_2 = 0,063$ Volt. Die 2 L-Electroden von 1,1 cm lichtem Durchmesser hielten nur 2 cm hoch Amalgam und darüber eine 4 resp. $8\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht ZnSO_4 . Die erste Aenderung zeigte sich nach 1 resp. $2\frac{1}{2}$ Tagen. Die stärkere Aenderung begann 21 resp. 26 Tage nach der Oeffnung, verlief allmählicher und dauerte etwas länger an, als bei den zwei vorigen Luftelementen. Die V-Electroden hatten am 27. Tage noch keine bemerkbare Aenderung erfahren. Es ergab sich $\text{Zn} | V_2 = 0,057$ Volt. Die e. K. des Luftelementes war an diesem Tage 0,37 resp. 0,30 Volt. Leider konnte ich aus äusseren Gründen den Versuch nicht weiter führen.

Abgesehen von der ersten geringen Aenderung, die nach Millivolts zählt und zweifellos die e. K. des Warburg'schen Luftelementes Zn, ZnSO_4 bedeutet, spricht die grosse Aenderung des in der lufthaltigen Lösung befindlichen Amalgams gegenüber der bemerkenswerthen Constanz desselben Amalgams in der sonst gleichen, aber der Luft nicht zugänglichen und von ihr völlig befreiten Lösung für eine Auflösung des Metalles der Electrode infolge der Einwirkung des absorbirten Sauerstoffes. Wir sehen den Sauerstoff erst die von Viard und Warburg beobachtete Erscheinung hervorrufen. Indem er dann stetig weiter wirkt, entzieht er dem Amalgam allmählich alles in ihm enthaltene Zn und bildet schliesslich noch eine Luftelectrode Hg, ZnSO_4 , indem er auf das reingewordene Hg einwirkt und dessen Kraft noch langsam etwas erhöht. Die Mengen Zink, welche aus dem Am. des ersten Versuches nach 6 resp. 15 Tagen verschwunden sind, berechnen sich zu ca. 0,0,1 resp. 0,0,3 g. Aehnlich beim zweiten Luftelement, wenn man die von mir früher geschätzten Zahlen für die Abhängigkeit der electromotorischen Stellung des Am. vom Zn-Gehalte zu Grunde legt. Diese Mengen dürften aber eine recht beträchtliche Zahl Molecüle vorstellen, sodass die von dem neu gebildeten Salz erfüllte Schicht kaum von molecularen Dimensionen sein dürfte, wie Warburg anzunehmen geneigt scheint.

Der Grund früher von anderen Beobachtern¹⁾ und mir bemerkten höchst auffälligen Unbeständigkeit geringhaltiger Zn-Amalgame in ZnSO_4 scheint danach erwiesen zu sein. Das Studium der Abhängigkeit der electromotorischen Stellung dieser geringhaltigen Amalgame von ihrem Metallgehalte, also die Ergänzung der Lindeck'schen Curven, wird voraussichtlich Aussicht auf Erfolg haben, wenn man die Versuchselemente sorgfältig evacuirt hält. Ich hatte derartige Versuche mit Zn-Am begonnen und fand für Amalgame, welche in einem lufthaltigen Electrolyten binnen weniger Stunden ihr Zn verlieren, eine hinreichende Constanz, um die erwähnten Messungen bequem ausführen zu können. Zu diesen Messungen selbst mangelte die Zeit.

Zu dem begonnenen Thema, der Auflösung der Electroden in indifferenten, aber O-haltigen Electrolyten, seien noch die folgenden Bemerkungen hinzugefügt:

Ein Luftelement Hg, Pyrogallussäure verhält sich wie diejenigen mit Sauerstoffsalzen und Säuren. Jenes ergab bereits nach 3 Tagen (4 mm hohe Flüssigkeitsschicht über den L) die grosse e. K. von 0,27 Volt. Zugleich zeigte die Gelbfärbung der Flüssigkeit über den L-Electroden ihre Zersetzung an.

Ein Luftelement Hg, Zinnchlorür (in saurer Lösung), in welchem über den L 4 mm hoch Flüssigkeit stand, zeigte dagegen 3 Tage nach dem Luftzutritt erst eine Veränderung von 3 mv., am vierten aber schon 9 mv.

Dass in diesen Hg-Salze reducirenden Flüssigkeiten durch den Sauerstoff electromotorische Veränderungen eintreten, entscheidet nicht gegen Warburg's Hypothese, da sich diese Flüssigkeiten durch Sauerstoffaufnahme zersetzen, sodass complicirtere Vorgänge eintreten.

Erwähnt mag werden, dass eine Spur SnCl_2 einem anderen Electrolyten beigemischt, die Erscheinungen der Luftelemente längere Zeit hintanhält. Auf die Electrode L_2 des Luftelementes Hg, KBr wurde vorsichtig sofort nach dem Luftzutritt ein Tröpfchen sehr verdünnter SnCl_2 -Lösung

1) St. Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 323. 1888; Hockin u. Taylor, J. Tel. Engin. 8. p. 281. 1879.

gebracht. Die Electrode änderte sich darauf während 4 Tagen nicht, trotzdem nur 4 mm Flüssigkeit über ihr stand, und die zwei anderen völlig gleichen Electroden, welche aber kein SnCl_2 erhalten hatten, bereits nach 8 Stunden um 28 resp. 26 mv. positiver geworden waren. Erst am 5. Tage wurde die mit SnCl_2 beschickte Electrode um 30 mv. positiv. Wurde am 4. Tage auf eine der beiden anderen Electroden L_1 in derselben Weise ein Tröpfchen SnCl_2 gebracht, so fiel die Kraft $L_1 | V$, welche 25 mv. betrug, sofort auf 15 mv. und betrug nach 24 Stunden nur mehr 9 mv. Experimente ähnlicher Art mit Pyrogallussäure hatten keinen erwähnenswerthen Erfolg.

Schon bei einer früheren Gelegenheit habe ich bemerkt¹⁾, dass das von der Strahlelectrode abgeflossene Hg in den meisten Electrolyten nach längerem Fließen auf seiner Oberfläche eine dünne Schicht Hg-Salz zeigt. Eine für diese Demonstration bedeutend günstigere Anordnung, als bei den früheren Versuchen in weiten Näpfen, ist diejenige des oben beschriebenen Abflussgefäßes, da hier alles abfließende Hg auf die kleine Fläche des Meniscus in dem dünnen Röhrchen cd gelangt. Eine Schätzung ähnlicher Art, wie früher zu anderem Zwecke in Bezug auf die Anzahl Tropfen vorgenommen wurde, welche der Hg-Strahl pro Secunde bei meinen Versuchen bildete, ergibt, dass bei gleicher²⁾ Anordnung pro Sec. eine Oberfläche von $81000 \cdot 4 (0,025)^2 \pi \text{ mm}^2$ also 636 mm^2 neugebildet wird. Nimmt man den Meniscus des Hg im 2 mm weiten Röhrchen des Abflussgefäßes halbkugelförmig an, so wird jede Secunde die Oberfläche von 636 mm^2 auf eine solche von 6 mm^2 zusammengedrängt, also auf $\frac{1}{106}$ ihrer Grösse. In diesem Röhrchen zeigt der Meniscus des abgeflossenen Hg meistens schon nach 1 Minute Fließen unverkennbar den Ueberzug, und zwar am besten dann, wenn sich der Meniscus an der Stelle d' des Röhrchens befindet, also gerade ein Quantum Hg abgeflossen ist. Auf der Strecke cd' wird nämlich die Glaswand benetzt, sodass der Meniscus bei höherem Stande eine grössere benetzte Ober-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 830. 1890.

2) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 807. 1890.

fläche hat. In allen oben aufgeführten Electrolyten wurde auf diese Erscheinung geachtet, und überall, wo bei d ein Meniscus entstand, also die Tröpfchen sich bald vereinigten, stellte sie sich ein. Bei Chloriden war der Ueberzug schmutzig weiss, bei Bromiden schwarzbraun, bei Jodiden grüngelb, bei Sulfaten bräunlich.

Um etwa in der Flüssigkeit aufgelöstes Hg-Salz nachzuweisen, kann man die Bedingungen noch günstiger wählen, indem das obere weite Rohr des Abflussgefässes enger genommen wird. Ich verwandte z. B. ein solches von 2 cm Höhe und 1,5 cm lichtem Durchmesser. Dies erlaubt, das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 1 cm³ zu reduciren. Unter diesen Bedingungen erhielt ich mit H₂S bei Sulfaten schon nach 1 Minute eine deutliche Reaction. Dagegen konnte ich sie bei Chloriden nicht sicher nachweisen.

Den Hauptvorthail dieser Anordnung gegenüber denjenigen der Schüttelversuche in einem vielleicht noch abgeschlossenen Gefäss sehe ich darin, dass die Tropfen des Strahles stets neue Mengen Luft mit in die Flüssigkeit hineinreissen, welche sofort an ihnen wirksam werden. Aus diesem Grunde erhält man auch mit vorher ausgekochter Flüssigkeit dieselben Resultate.

Es ist noch zu bemerken, dass das abgeflossene Hg auch nach $\frac{1}{2}$ stündigem Fliessen keine Haut erhielt: 1) wenn das Röhrchen keine Flüssigkeit enthielt und gut gereinigt und getrocknet war, sodass der Sauerstoff in der Luft jedenfalls bedeutend unwirksamer ist als derjenige in einem Electrolyten. 2) Wenn es mit schwacher Salpetersäure, Pyrogallussäure und auch KCN-Lösung gefüllt war. In SnCl₂ versagt das Abflussgefäss, wie schon bemerkt.

Warburg hat den hier möglichen chemischen Vorgang näher angegeben. Im Falle von Säuren entsteht einfach ein Hg-Salz dieser Säure und die Lösung wird etwas verdünnt. Im Falle von Salzlösungen muss das Metall des zerlegten Salzes eine andere chemische Verbindung eingehen. Bei den Alkalimetallen ist z. B. die Bildung von Hydroxyden zu erwarten. Dies ist nun äusserst leicht mit Lackmus nachzuweisen. Reducirt man das Flüssigkeitsvolum im Abflussgefäss wieder auf etwa 1 cm³ und hängt ein Streifchen vio-

letten, ja röthlichen Lackmuspapieres hinein, während der Strahl fiesst, und stellt zum Vergleich daneben ein gleich angeordnetes Gefässchen, über dem aber kein Strahl fiesst, so erhält man nach 10 bis 20 Minuten eine unverkennbare Blaufärbung des Streifchens in der Lösung, über welcher der Strahl fiesst. Am besten habe ich diesen Nachweis führen können in $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen von NaCl, KCl, K_2SO_4 und KBr. Bei den Jodiden tritt auch in einer Lösung, die geeignet lange an der Luft steht, die Bläuung ein, aber lange nicht so stark, wie in einer solchen, über welcher der Strahl fiesst. In $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{10}$ normaler KJ-Lösung wurde rothes Lackmuspapier in der angegebenen Anordnung schon nach 10 Minuten ziemlich intensiv blau gefärbt.

Die von Warburg betonten chemischen Umsetzungen unter der Wirkung des Sauerstoffes sind also durch chemische Reagentien sicher nachweisbar.

Die chemische Aenderung des Electrolyten unter dem Strahl würde einen möglichen Grund für eine etwaige Nichtübereinstimmung der Resultate des Capillarelektrometers und der Tropfelectroden liefern; ich glaube z. B., dass die für $KJ = 10\text{ l}$ gefundene Differenz von 13 mv und die geringen für den Strahl in KBr beobachteten Unregelmässigkeiten so erklärbar sind.

Der Inhalt des Vorstehenden ist kurz folgender:

Tropfelectroden aus Zn- resp. Cd-Amalgamen verhalten sich in den Lösungen $ZnSO_4$, $CdBr_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$ übereinstimmend und geben zu der Interpretation Anlass, dass die Electroden hier nicht mehr ladungslos sind, sondern mit wachsendem Metallgehalte der Amalgame wachsende Ladungen erhalten. Die Verschiedenheit der Erscheinungen bei variirtem Metallgehalte ist erklärbar durch die Annahme, dass die Zn- resp. Cd-Theilchen sich in den mit dem Strahle hergestellten Berührungszeiten bereits mit ihren vollen Ladungen versehen. Die Anschauung der Hrn. W. Ostwald, E. Warburg und F. Braun, welche im wesentlichen von der Unpolarisirbarkeit dieser Electroden ausgeht, scheint der Wirklichkeit nicht ganz gerecht zu werden.

Die Curve, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der im Capillarelektrometer eingeschalteten

e. K. darstellt, ist in keinem Falle genau symmetrisch zur Ordinate des Maximums. Dafür lassen sich drei Gründe angeben: 1) Eine Verschiedenheit der gebildeten Doppelschichten diesseits und jenseits des Maximums. 2) Die chemische Verschiedenheit der an den Meniscus grenzenden Flüssigkeitsschichten. 3) Die Möglichkeit, dass nicht der volle Betrag der eingeschalteten polarisirenden Kraft als e. K. der Polarisation am Meniscus des Capillarelektrometers wieder auftritt. Der letzte Grund scheint aber nicht mit den That-sachen im Einklang.

Die Ostwald'sche Methode der gleichen Einstellung zur Bestimmung des Maximums der Oberflächenspannung wird mit Rücksicht auf die Asymmetrie der Curven geeignet abgeändert und gibt dann für zehn Lösungen eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Resultaten der Strahl-electrode. Bei fünf Lösungen treten Differenzen von 10 bis 37 mv auf, welche bei drei von ihnen auf Störungen zurückgeführt werden können, bei zwei anderen, HCl und HBr = 100 l, aber nicht.

Im Anschlusse an Ostwald's Untersuchungen werden e. K. Metall | Electrolyt mit der Auswahl gemessen, dass im Elektrolyten das Anion ungeändert bleibt, das Kation variiert. Es zeigte sich, dass die e. K., besonders bei Verdünnungen von 10 bis 100 l für jedes Metall nur vom Anion und nicht vom Kation abhängen. Wie weit diese schon von anderen Beobachtern ausgesprochene Gesetzmässigkeit geht, lässt sich am besten am Hg beurtheilen, dessen e. K. in Halogensalzen sehr constant ist. Hier ergeben sich bei gleicher Verdünnung Zahlen, deren Abweichungen im allgemeinen innerhalb der möglichen Fehler liegen.

Die Viard-Warburg'schen Versuche über Luftelemente werden mit etwas anders angeordneten Luftelementen wiederholt und bestätigt. Die Warburg'sche Deutung der capillarelectrischen Erscheinungen stösst aber in einem Falle auf einen Widerspruch.

In einem Luftelement Zn-Am, ZnSO_4 verschwindet das Zn aus dem Amalgam der Luft-electrode nach einigen Tagen oder Wochen, während das Amalgam der Vacuum-electrode ungeändert bleibt. Dies wird als ein Beispiel nachweisbarer

Auflösung des Metalles der Electrode in einem indifferenten Electrolyten im Warburg'schen Sinne ausgelegt. Weiter ist hiermit ein (Haupt-) Grund der Unbeständigkeit sehr geringhaltiger Amalgame wenigstens für das Zn-Amalgam nachgewiesen.

Es werden schliesslich geeignete Anordnungen beschrieben, welche die von Warburg betonte Bildung von Hg-Salz in indifferenten Electrolyten zu verfolgen gestatten. Im Falle von Salzen der Alkalimetalle wird der Verbleib des Na resp. K durch die alkalische Reaction der NaCl, KCl, K_2SO_4 oder KBr-Lösungen nachgewiesen, wenn über ihnen längere Zeit die Strahlelectrode geflossen ist.

Die Versuche der vorstehenden Abhandlung sind im Physikalischen Laboratorium zu Münster i. W. ausgeführt. Sie sollten theilweise weiter geführt werden; doch bin ich in der nächsten Zeit nicht in der Lage, auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten.

Hannover, den 28. April 1891.

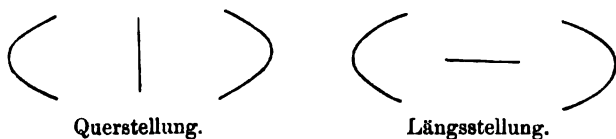
**X. Die Natur der Funken bei den Hertz'schen
electrischen Schwingungen;
von Ed. Hagenbach und L. Zehnder.**

In den letzten Jahren ist hauptsächlich von Hrn. H. Hertz eine Anzahl Arbeiten erschienen, um durch das Experiment die Richtigkeit der Faraday-Maxwell'schen Anschauung zu beweisen, nach welcher die Fernwirkungen der Induction gedeutet werden als eine durch Wellenfortpflanzung übertragene Energie, ähnlich wie das beim Schall, beim Licht und bei der strahlenden Wärme stattfindet. Es haben diese bedeutenden Arbeiten das grösste Aufsehen erregt, da dadurch der längst gesuchte Zusammenhang von Licht und Electricität eine ganz bestimmte Form erhielt, und der Unterschied von Lichtstrahlung und electromagnetischer Strahlung wesentlich auf die verschiedene Grösse der Schwingungszahlen zurückgeführt wurde. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die Erscheinungen der electrischen Schwingungen, soweit sie dem Versuch und der Messung zugänglich sind, uns mit Nothwendigkeit zur Annahme der neuen Anschauungen zwingen, oder ob sie nicht aus den bekannten allgemein anerkannten Gesetzen der Induction in vollkommen befriedigender Weise sich erklären lassen.

Vorerst wiederholten wir den höchst interessanten Versuch mit den parabolischen Spiegeln genau nach der Angabe von Hrn. Hertz¹⁾, und während wir in manchen Punkten seine Resultate genau bestätigt fanden, stiessen wir doch auch auf Erscheinungen, welche die Analogie von Lichtstrahlung und electromagnetischer Strahlung nicht erwarten liess. So fiel es uns z. B. sehr auf, dass bei mehreren unserer Versuche eine Blechtafel ebensowohl die Funkenbildung im secundären Leiter aufhob, wenn sie in der Längsstel-

1) H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 769. 1889.

lung, als wenn sie in der Querstellung dazwischen geschoben wurde.



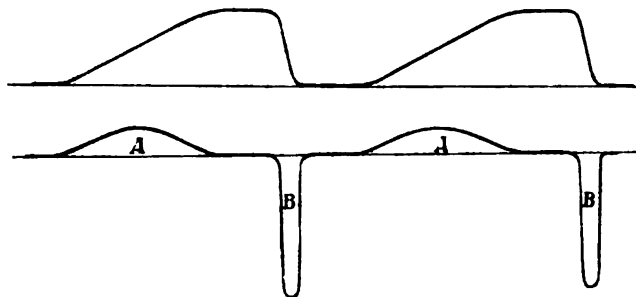
Wir kamen bald zu der Ueberzeugung, dass ein richtiger Einblick in die Vorgänge beim primären und beim secundären Leiter nur möglich ist, wenn die Beobachtung des Funkens durch Versuche mit electrischen Messapparaten controlirt wird. Für diese Untersuchungen benutzten wir zuerst eigens zu diesem Zwecke construirte Electroscope mit dünnen Aluminiumblättchen, deren Ausschläge vermittelt eines mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskopes abgelesen wurden. Obschon diese Beobachtungsart uns manche gute Dienste leistete, u. a. auch den von verschiedenen Forschern untersuchten Einfluss der Verlängerung der secundären Leitung auf die periodische Zunahme und Abnahme der Inductionerscheinung zu untersuchen gestattete, haben wir dieselbe dennoch wieder verlassen, da mannigfache störende Einflüsse die Resultate trübten, und uns den gewöhnlichen allgemein angewandten Messinstrumenten, dem Electrometer und dem Galvanometer, zugewandt; unsere Hoffnung, dass auch diese reagiren, hat sich in vollem Grade erfüllt.

Electrische Vorgänge im primären Leiter.

Bei unseren Versuchen gaben wir den beiden Hälften des primären Leiters, zwischen welchen die Funken übersprangen, genau die von Hrn. Hertz angewandte Form und Grösse. Als Erreger wandten wir ein Ruhmkorff'sches Inductorium an, dessen Inductionsspule eine Länge von 35 cm und einen Durchmesser von 15 cm hatte; die Unterbrechung des von drei Accumulatoren gelieferten etwa 20 Ampère starken Stromes besorgte ein Deprez'scher sehr schnell hin und her schwingender Interruptor.

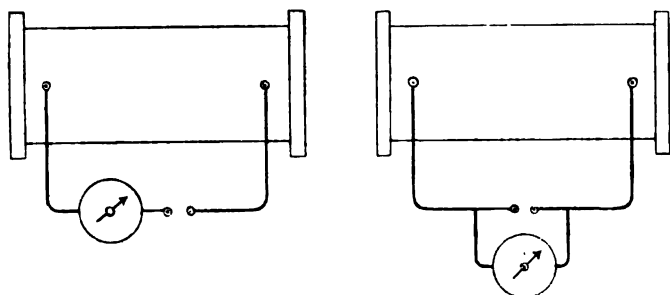
Obwohl die Theorie dieser grossen Inductorien im allgemeinen bekannt ist, fanden wir es doch nöthig, durch Versuche unseren Ansichten über den Vorgang im primären Leiter einen sicheren Halt zu geben.

Extrastrom, Condensator und Interruptor bewirken, dass der durch die inducirende Spule laufende Strom langsam ansteigt, möglichst kurze Zeit constant bleibt, plötzlich auf Null abfällt, um dann sofort wieder langsam anzusteigen und so weiter, wie dies durch die obere Curve angedeutet ist, bei welcher die Abscissen die Zeit und die Ordinaten die Stromintensitäten \mathfrak{J} darstellen. Nun ruft jede Aenderung dieser Stromstärke in der Inductionsspule eine electromotorische Kraft E hervor, welche der Grösse dieser Aenderung $d\mathfrak{J}/dt$ proportional ist. Es zeigt das die untere Curve, bei welcher die Abscissen die gleiche Zeit und die Ordinaten die den Differentialquotienten der oberen Curve proportionalen Werthe von E darstellen, wodurch die Flächen A und B gleichen Inhalt bekommen. Wenn nun die Inductionsspule durch einen



leitenden Draht geschlossen ist, so wird derselbe entsprechend der Schliessung und Oeffnung des inducirenden Stromes von entgegengesetzt gerichteten Inductionsströmen durchflossen, deren Intensitäten wir \mathfrak{J} nennen wollen; da die den Werthen $\int E dt$ entsprechenden Flächen A und B gleich sind, so haben bei constantem Widerstande auch die nach beiden Richtungen gehenden Integralströme $\int J dt$ gleichen Werth, d. h., es fliesst im Ganzen nach links und nach rechts die gleiche Electricitätsmenge. Es zeigt deshalb die Nadel eines eingeschalteten langsam schwingenden Galvanometers, wenn man durch Schluss und Oeffnen des Hauptstromes mit der Hand gesondert nur den einen oder nur den anderen der beiden inducirten kurze Zeit andauernden Integralströme einwirken lässt, genau gleiche Ausschläge nach links und nach rechts. Folgen jedoch bei Einschaltung des Interruptors die Unter-

brechungen hinlänglich schnell aufeinander, so kann die Nadel des Galvanometers den entgegengesetzten Stößen nicht folgen und bleibt deshalb auf dem Ruhepunkt stehen; nur am Anfang zeigte sich ein Ausschlag nach der einen und am Ende ein solcher nach der entgegengesetzten Seite. Sehr verschieden sind jedoch, wie die Curve zeigt, die beiden Ströme in Bezug auf die Spannung, die sie zur Ueberwindung eines Widerstandes aufbieten können; der Inductionsstrom, welcher der Oeffnung des Hauptstromes entspricht, ist der stärker gespannte, und der, welcher der Schliessung entspricht, der schwächer gespannte; so war z. B. bei unserem Apparate der Oeffnungsstrom im Stande eine Funkenstrecke von 40 mm, der Schliessungsstrom aber nur eine solche von 0,13 mm zu überwinden. Wird deshalb in den Inductionsstrom nach dem Schema links eine Funkenstrecke eingeschaltet,



so zeigt das Galvanometer eine der Richtung des Oeffnungsstromes entsprechende Ablenkung an, welche mit Einführung der Funkenstrecke eintritt, bei Erweiterung derselben erst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder auf Null herabsinkt, wenn die Funkenstrecke so weit wird, dass keine Funken mehr springen. Eine Wirkung des entgegengesetzt gerichteten schwach gespannten Schliessungsstromes auf das Galvanometer erhält man durch eine Anordnung nach dem Schema rechts, bei welcher sich der Oeffnungsstrom zum Theil durch die Funkenstrecke entladet, und deshalb der Schliessungsstrom im Galvanometer vorherrscht; es versteht sich von selbst, dass dieser Versuch nur gelingt, wenn die Funkenstrecke klein und der Widerstand im Nebenschluss des Galvanometers gross ist.

Bei dem für unsere Versuche angewandten primären Leiter war der Abstand der Electroden in der Funkenstrecke nahezu 4 mm; wir sind also berechtigt anzunehmen, dass nur der Oeffnungsstrom dieselbe überwinden konnte, und dass somit nur in diesem einen Sinn die Electricität überging. Dieser einseitige Electricitätsübergang gibt sich auch sehr deutlich an den bekannten durch Substanzüberführung und Oxydation hervorgebrachten Priestley'schen Figuren zu erkennen, da nur die positive Seite die schwarzen Höcker und Löcher und nur die negative Seite die farbigen Ringe zeigte.

Jeder Oeffnung des Hauptstromes entspricht also ein in ganz bestimmtem Sinn überspringender Funke, der jedoch, wie die folgende Betrachtung zeigt, sich unter Umständen aus mehreren schnell aufeinander folgenden Partialentladungen zusammensetzen kann. Gibt man nämlich bei gegebener Funkenstrecke den beiden Hälften des Leiters solche Capacitäten, dass die von dem einmaligen Oeffnungsstrom zufließende Electricität gerade zur Ladung auf das zur Ueberwindung der Funkenstrecke nöthige Potential ausreicht, so wird nur ein Funke springen. Bringt man dann von dieser Stellung aus die beiden Electroden in einen kleineren Abstand, so braucht es nur eine kleinere Potentialdifferenz und somit auch nur eine kleinere Electricitätsmenge bis der Funke springt; die von dem Oeffnungsstrom gelieferte Electricitätsmenge wird also ausreichen, um mehrere Male hintereinander die beiden Hälften des primären Leiters bis zum Ueberspringen des Funkens zu laden. Die Anzahl dieser Partialentladungen wird mit der Verkleinerung der Funkenstrecke wachsen, und es würden dieselben in gleichen Zeitintervallen aufeinander folgen, wenn die electromotorische Kraft der Inductionsspule, unter deren Druck die Conductoren geladen werden, constant wäre; das findet aber höchstens während der kurzen Zeit der Maximalwirkung statt; so lange die electromotorische Kraft wächst, werden die Intervalle abnehmen, und so lange dieselbe abnimmt, werden die Intervalle wachsen; die Figur p. 615 mag diese veränderlichen Zeitintervalle andeuten.

Der Umstand, dass durch die vorangegangenen Partial-

entladungen die Funkenstrecke besser leitend wird, kann zur Folge haben, dass für die weiteren Partialentladungen eine kleinere Spannung nöthig wird, und dass auch besonders bei kleiner werdender Funkenstrecke von der nachgelieferten Electricität immer mehr direct abfließt und deshalb nicht zur Steigerung des Potentials beiträgt. Hierdurch kann die Art der Zerlegung noch wesentlich beeinflusst werden. Auch wird ausserdem die Selbstinduction dabei eine Rolle spielen.



Wir wollen nun nicht darüber streiten, in wie fern man solche aufeinander folgende Partialentladungen, in welche durch die beschränkte Capacität des primären Leiters der dem Öffnungsstrom entsprechende Funke zerlegt wird, mit dem Namen „Schwingungen“ bezeichnen kann; wir erlauben uns nur die Bemerkung, dass, so weit wir die diesbezüglichen Untersuchungen kennen, für die primäre Funkenstrecke durch unmittelbare Versuche ebenso wenig das Hin- und Hergehen der Electricität, entsprechend den Ausschlägen nach entgegengesetzten Seiten, als die Gleichheit der Zeitintervalle nachgewiesen ist, beides Voraussetzungen, die man gewöhnlich bei Schallschwingungen und Lichtschwingungen als selbstverständlich anzusehen pflegt.

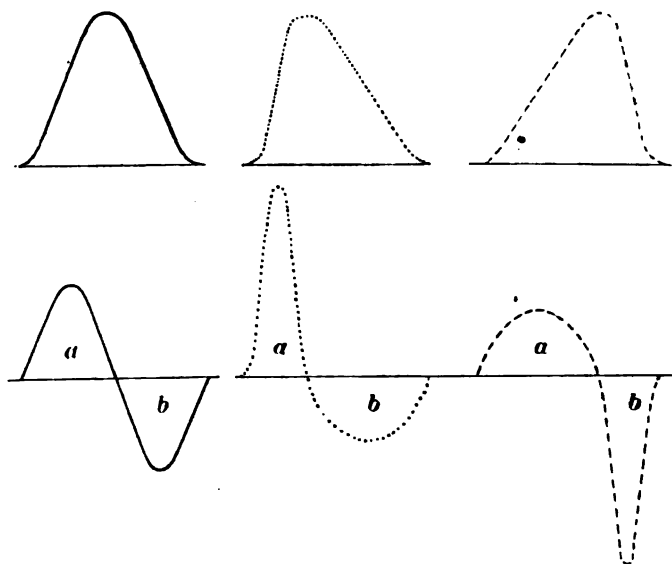
Die Zerlegung des Funkens in Partialentladungen spielt, wie wir vermuthen, eine Hauptrolle bei den Erscheinungen der sogenannten Resonanz; da wir diesen wichtigen Punkt erst noch näher zu untersuchen beabsichtigen, treten wir darauf einstweilen nicht näher ein.

Electricische Vorgänge im secundären Leiter.

Betrachten wir nun die Inductionswirkung, welche eine einseitige Funkenentladung im primären Leiter nach den allgemein anerkannten Gesetzen der Induction hervorbringen muss. Wir sehen dabei der Einfachheit wegen vorläufig von der besprochenen Zerlegung des Funkens in Partialentladungen ab und nehmen ein einmaliges Ueberspringen der Electricität an. Die Intensität J dieser Funkenströmung wird innerhalb einer ausserordentlich kurzen Zeit zu einem Maximum an-

wachsen und gleich darauf wieder auf Null zurücksinken; dJ/dt bekommt also einen sehr grossen Werth und wird deshalb auch in einem secundären Leiter eine verhältnissmässig grosse electromotorische Kraft e hervorrufen; dem Wachsthum der Intensität J , das heisst dem Entstehen des Funkens, entspricht eine electromotorische Kraft $+e$, welche einen entgegengesetzt gerichteten Strom zu erzeugen sucht, der Abnahme der Intensität J , das heisst dem Vergehen des Funkens, entspricht eine electromotorische Kraft $-e$, welche einen gleichgerichteten Strom zu erzeugen sucht.

Bei den oberen Curven stellen die Abscissen die Zeit t und die Ordinaten die Intensität J dar, sie geben also das Gesetz, nach welchem mit der Zeit die Stärke der Funkenströmung sich ändert; bei den unteren Curven haben die Abscissen die gleiche Bedeutung, und die Ordinaten stellen



die durch Induction im secundären Leiter hervorgerufenen electromotorischen Kräfte e dar. Bei der ausgezogenen Linie haben wir angenommen, dass J symmetrisch wächst und abnimmt, es werden deshalb die entsprechenden $+e$ und $-e$ gleich. Gewöhnlich wird dies nicht der Fall sein und J entweder nach Art der punktirten Linie schnell wachsen und

langsam abnehmen oder nach Art der gestrichten Linie langsam wachsen und schnell abnehmen, was dann entsprechende Aenderungen im Verlauf von e nach sich ziehen wird. Dabei sind alle möglichen Gestalten der Curven denkbar; immerhin bleiben die den $+e$ und $-e$ entsprechenden Flächeninhalte a und b sich stets gleich.

Jeder primäre Funke ruft also in irgend einem Leiter der Umgebung zwei solche entgegengesetzt wirkende ausserordentlich schnell auf einander folgende electromotorische Kräfte hervor; in Folge dessen wird in jedem secundären Leiter, wenn darin nirgends Funken springen, genau gleich viel Electricität in der einen wie in der anderen Richtung sich bewegen; und da je zwei solche genau gleich grosse entgegengesetzt wirkende Integralströme in ausserordentlich kurzer Zeit aufeinander folgen, so ist es ganz begreiflich, dass Messinstrumente nach Art des Galvanometers oder des constant geladenen Electrometers, bei welchen entgegengesetzte Ströme entgegengesetzt wirken, nicht die geringste Wirkung nachweisen lassen.

Ganz anders gestaltet sich jedoch der Vorgang, sobald eine Funkenstrecke eingeschaltet wird, welche wie eine nach beiden Richtungen in gleicher Weise aber nur unter einem bestimmten Drucke sich öffnende Klappe wirkt und stark gespannte Ströme leichter als schwach gespannte überspringen lässt.

Bei unseren in sehr grosser Zahl angestellten Versuchen haben wir zuerst, wie Hr. Hertz, einen secundären Leiter aus Kupferdraht angewandt, dann aber denselben durch zwei 0,5 mm dicke Messingbleche von 5 cm Breite und 50 cm Länge ersetzt; zwischen den beiden Hälften war die Funkenstrecke eingeschaltet und mit den nach innen gekehrten Enden der Leiterhälften durch je 37 cm lange Kupferdrähte verbunden; die Dimensionen sowohl des Leiters als der Verbindungen mit der Funkenstrecke sind, wie Hr. Hertz gezeigt hat, der Resonanz wegen von wesentlichem Einfluss; wir haben deshalb durch den Versuch günstige Bedingungen ausgesucht und besonders darauf gesehen, dass zu beiden Seiten der Funkenstrecke alles genau gleich war. Besondere Sorgfalt wurde auch auf eine möglichst vollkommene Isola-

tion aller Theile des secundären Leiters verwendet, so wie auf die nur lineare Leitung von den Messingblechen zu der Funkenstrecke. Auch bei dieser wurde die beidseitige Symmetrie beobachtet, und während wir bei den Vorversuchen, wie Hr. Hertz, einerseits eine abgerundete Fläche und andererseits eine Spitze anwandten, haben wir bei den definitiven Versuchen zwei 2,2 mm dicke, nach Form der beistehenden



Figur abgerundete Platindrähte einander gegenübergestellt und mit einer von der Leitung durch Isolation getrennten Mikrometerschraube die Distanz dieser Electroden verändert und gemessen.

Bei unseren Versuchen standen sich entweder primärer und secundärer Leiter frei in verschiedenen Distanzen gegenüber, oder sie waren in die sechs Meter voneinander abstehenden Fokallinien zweier parabolischer Cylinderspiegel aus Zinkblech gebracht, welche die gleichen Dimensionen wie die von Hrn. Hertz angewandten hatten. In beiden Fällen war der Charakter der Erscheinung im Wesentlichen gleich; nur machte sich die Verstärkung durch die Spiegel deutlich geltend, indem bei Anwendung derselben in einer Distanz von sechs Metern die Erscheinung ungefähr gleich stark war wie ohne Spiegel in einer Distanz von einem Meter; die grösste Distanz, bei der wir ohne Anwendung der Spiegel noch deutliche Messungen anstellen konnten, betrug 2,35 m.

Wir besprechen nun zuerst die Beobachtungen über die Spannungen oder Potentialdifferenzen. Zur Messung derselben diente das bekannte von Carpentier nach der Angabe von Mascart construirte Thomson'sche Quadrant-electrometer. Dasselbe wurde bald so eingeschaltet, dass man der Aluminiumnadel eine constante Ladung gab und die beiden Hälften des secundären Leiters mit den Quadranten in Verbindung brachte (in diesem Falle gab ein Volt Potentialdifferenz in den Quadranten eine Ablenkung von etwa sechs Scalentheilen), oder dass man die Quadranten mit einer constanten Säule lud und die Aluminiumnadel mit der einen Hälfte des secundären Leiters in Verbindung brachte (in diesem Fall bewirkte ein Volt in der Nadel eine Ablenkung von etwa zwölf Scalentheilen). Die erste Methode war, viel-

leicht infolge der mehr symmetrischen Anordnung, insofern günstiger, als schon bei grösseren Distanzen Funken übersprangen und Ausschläge eintraten; die zweite bot den Vortheil, dass die beiden Hälften des secundären Leiters gesondert untersucht werden konnten.

Bei allen mit dem Electrometer angestellten Versuchen traten Ablenkungen ein, sobald ein Ueberspringen der Funken in der Funkenstrecke bemerkbar wurde.

Während, wie wir oben gesehen haben, bei den primären Funken die Electricität stets in dem gleichen Sinne übergeht, springen im secundären Leiter die Funken bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne. Zu dieser Ansicht nöthigt uns schon das Aussehen der abgerundeten Enden der Platin-electroden, indem die durch Oxydation gebildeten Figuren auf beiden Seiten ganz genau gleich sind; da die Bemühungen, irgend einen Unterschied wahrzunehmen, erfolglos blieben, so dürfen wir annehmen, dass im Durchschnitt nahezu gleich viel Electricität in beiden Richtungen übersprang.

Wenn die Distanz der Electroden in der secundären Funkenstrecke so eingestellt war, dass die Funken regelmässig übersprangen, so ergab die Ablesung an dem nach der ersten Methode eingeschalteten Electrometer folgende Erscheinung:

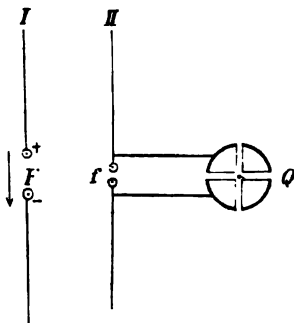
Sowie der Hauptstrom geschlossen wurde, der Interruptor zu spielen anfang und die primären Funken kräftig sprangen, so zeigten sich auch die deutlich sichtbaren Fünkchen in der secundären Funkenstrecke und zugleich bemerkte man eine merkliche Ablenkung, die je nach Umständen sehr verschiedene Werthe annahm; diese Ablenkung war jedoch durchaus nicht constant, sondern die Nadel schwankte fortwährend um mehrere, zuweilen bis 20, Scalentheile hin und her; wir bestimmten deshalb nur Mittelwerthe der Ablenkung, und um dieselben besser erhalten zu können, wurde die Dämpfung des Electrometers durch Anbringung eines kleinen durch die Schwefelsäure sich bewegenden Platinbleches vermehrt.

Im allgemeinen war die Nadel um so ruhiger, je regelmässiger der Interruptor spielte und je gleichförmiger die primären Funken übersprangen, was man besonders an der

Art des Zischens und Knallens des primären Funkenspieles merken konnte.

So lange nun der Inductionsapparat in Thätigkeit ist, bleibt diese schwankende Ablenkung ungefähr auf dem gleichen mittleren Werthe. Sowie man aber den zum Inductorium führenden Strom unterbricht, erhält die Nadel eine ganz constante Ablenkung, die, sowohl was Grösse als was Richtung betrifft, von der früheren schwankenden Ablenkung ganz unabhängig ist und unter Umständen bis über die Scale hinausgeht, was etwa 40 Volt entsprechen mag. So kam es z. B. bei einem unserer Versuche vor, dass, so lange das Inductorium in Thätigkeit war, die Ablenkungen nach rechts zwischen 10 und 20 Scalentheilen schwankten, und dass dann beim Unterbrechen des Hauptstromes sogleich die Nadel nach der linken Seite bis über 200, d. h. bis über die Scale hinausging und nur ganz langsam, entsprechend dem durch unvollkommene Isolation bewirkten Electricitätsverlust wieder zur Ruhelage zurückkehrte.

Um diese Erscheinung zu erklären, müssen wir vor Allem in Betracht ziehen, dass die Zeit, während welcher der primäre Funke überspringt und die electromotorischen Kräfte $+e$ und $-e$ thätig sind, verschwindend klein ist im Vergleich zu dem Zeitintervall zwischen zwei auf einander folgenden Funken. Bei der Ablenkung der Nadel werden also nur die Ladungen in Betracht kommen, welche das Electrometer in den Zeitintervallen zwischen zwei aufeinander folgenden Primärfunken besitzt.



Untersuchen wir also vorerst, wie und unter welchen Umständen die durch einen primären Funken inducirten electromotorischen Kräfte die Hälften des secundären Leiters und das damit in Verbindung gebrachte Electrometer laden können. In der beistehenden schematischen Zeichnung be-

deutet *I* den primären Leiter, *II* den secundären Leiter und *Q* das Quadrantelectrometer. In der primären Funken-

strecke F lassen wir die positive Electricität von oben nach unten springen, infolge dessen wird in der secundären Funkenstrecke f zuerst durch $+e$ die positive Electricität von unten nach oben und dann unmittelbar darauf durch $-e$ von oben nach unten getrieben. Dieser letztere Antrieb wird unterstützt durch die unter Wirkung von $+e$ schon entstandene Ladung; es wird also, wenn $+e$ schon ein Ueberspringen bewirkt hat, $-e$ um so leichter den Funken in umgekehrter Richtung zum Springen bringen; und das noch um so mehr, da durch das Ueberspringen des ersten Funkens die Funkenstrecke besser leitend wurde, und damit gleichsam der Weg für den unmittelbar darauf folgenden zweiten in entgegengesetzter Richtung überspringenden Funken gebahnt ist. Es wird somit die positive Electricität, ganz abgesehen von den Grössen $+e$ und $-e$, im secundären Leiter leichter von oben nach unten als von unten nach oben springen; immerhin unter der Voraussetzung, dass $+e$ zuvor ein Ueberspringen bewirkt hat.

Jeder primäre Funke erzeugt also durch die beiden im secundären Leiter inducirten sehr schnell aufeinander folgenden electromotorischen Kräfte $+e$ und $-e$ eine Ladung des Electrometers, deren Grösse und Zeichen je nach den Umständen von Funke zu Funke ganz verschiedene Werthe annehmen kann. Erweist sich die obere Hälfte des Leiters als positiv geladen, so lässt das mit Sicherheit darauf schliessen, dass $+e$ grösser war als $-e$ und deshalb die Funkenstrecke leichter überwand; während aus der positiven Ladung der unteren Hälfte nicht nothwendiger Weise folgt, dass $-e$ grösser war als $+e$; es kann auch daher rühren, dass aus den oben angeführten Gründen die positive Electricität leichter von oben nach unten übergang als umgekehrt.

Um diese durch den einzelnen Funken inducirten Ladungen zu beobachten, haben wir am Inductorium den Interruptor ausgeschaltet, nur mit der Hand einen Quecksilberschluss unterbrochen und die dadurch am Electrometer hervorgebrachten Ablenkungen beobachtet. Wir erhielten auf diese Weise ganz unregelmässig bald nach links, bald nach rechts verschieden grosse Ablenkungen; es war das auch ganz begreiflich; da nämlich die Stromstärke des pri-

mären Funkens infolge der nie ganz gleichen Unterbrechung des Hauptstromes und des veränderlichen Widerstandes der Funkenstrecke in der mannigfaltigsten Weise sich gestalten muss, so war auch bei den electromotorischen Kräften im secundären Leiter keine Regelmässigkeit zu erwarten; es würde sich darum auch kaum lohnen, hier für jeden einzelnen Fall die maassgebenden Ursachen aufzusuchen.

Wir gehen nun über zu dem gewöhnlichen Fall, wo nicht nur ein einmaliger Funke überspringt, sondern der Interruptor spielt und die Unterbrechungen schnell aufeinander folgen lässt. In diesem Fall ändert jeder überspringende primäre Funken durch Inductionswirkung die Ladung des secundären Leiters und des damit in Verbindung gebrachten Electrometers; die auf die Nadel wirkende Kraft bleibt also nur constant während des kurzen Zeitintervalles von einem Funken zum nächsten, um dann plötzlich einen anderen bald grösseren, bald kleineren, bald auch entgegengesetzten Werth anzunehmen. Da das Zeitintervall zwischen zwei Funken äusserst klein ist im Vergleich zu der Schwingungsdauer der Nadel, so kann dieselbe den von Funke zu Funke sich ändernden bald grösseren, bald kleineren, bald von der einen, bald von der anderen Seite kommenden Stössen nicht folgen, sie wird in's unregelmässige Schwanken gerathen, und der mittlere Stand wird uns anzeigen, ob bei der resultirenden Wirkung, die wir als Differenzwirkung bezeichnen können, eine bestimmte Richtung überwiegt. Erst beim Unterbrechen des Stromes kommt die gerade stattfindende Ladung zu ihrer vollen Geltung und bewirkt eine constante Ablenkung der Nadel.

Wir konnten deshalb zwei verschiedene Dinge messen, entweder den mittleren Stand der schwankenden Ablenkung, während der Interruptor spielte, oder die constante Ablenkung in dem Momente, wo der Hauptstrom unterbrochen wird; wir reden zuerst von der letzteren.

Zur Messung der constanten Ablenkungen haben wir das Electrometer nach der zweiten Methode angeschlossen, den Interruptor einige Secunden spielen lassen, dann plötzlich unterbrochen und möglichst schnell die Nadel zuerst mit der einen und dann mit der anderen Hälfte des isolirten

secundären Leiters in Verbindung gebracht und die entsprechenden Ablenkungen abgelesen. So wurden einige Beobachtungsreihen angestellt, und wir theilen beispielsweise in der folgenden Tabelle die Ablesungen für neun solche hinter einander unter Anwendung der parabolischen Spiegel angestellte Versuche mit.

Ablenkung in Scalentheilen für			
die obere Hälfte des secundären Leiters	die untere Hälfte des secundären Leiters	die obere Hälfte des secundären Leiters	die untere Hälfte des secundären Leiters
+22	—34	—22	+17
—47	+41	+21	—26
—40	+25	+ 2	—10
—21	+15	—17	+13
—37	+34		

Die beiden Hälften zeigen bei dem gleichen Versuche, wie zu erwarten war, stets entgegengesetzte Zeichen; dass die Ablenkungen nach beiden Seiten nicht genau gleich waren, rührt offenbar von dem verschiedenen Verluste infolge der trotz aller Vorsicht nicht ganz vollkommenen Isolation her. Bei dieser Versuchsreihe sind die negativen Werthe in der oberen Hälfte vorherrschend und auch im Durchschnitt grösser, es ging also mehr positive Electricität von oben nach unten als umgekehrt; bei einer anderen Reihe von 20 Versuchen ergab sich das Gleiche, aber weniger stark ausgesprochen; wir wollen jedoch daraus nichts Allgemeines schliessen, da die folgenden Versuche uns besser darüber Aufschluss geben können, ob und unter welchen Umständen eine bestimmte Entladungsrichtung in der secundären Funkenstrecke im Durchschnitt überwiegt.

Wir wenden uns nun zu den Beobachtungen der schwankenden Ablenkungen, die so lange dauern als der Interruptor in Thätigkeit ist. Hier ist, wie wir bald bemerkt hatten, die Grösse der secundären Funkenstrecke maassgebend; um diesen Einfluss näher zu untersuchen, haben wir die Electroden zuerst so weit voneinander entfernt, dass keine Funken sprangen, und sie dann in kleinen Intervallen nach und nach einander bis zur vollkommenen Berührung genähert und so die den verschieden grossen Funkenstrecken entsprechenden Ablenkungen erhalten.

Wir geben drei solche unter Anwendung der parabolischen Spiegel angestellte Beobachtungsreihen; + deutet an, dass die obere Hälfte des secundären Leiters positiv geladen war, und somit mehr positive Electricität überging in der Richtung, nach welcher + e treibt; das Umgekehrte bedeutet —.

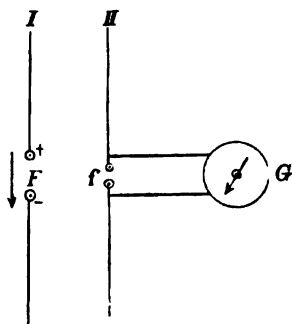
Funkenstrecke in Mikron (μ)	Mittlere Ablenkung in Scalentheilen		
20		+ 107	+ 12
18	+ 114	+ 79	+ 160
16	+ 71	+ 48	+ 63
14	+ 51	+ 26	+ 50
12	+ 5	— 7	+ 1
10	— 17	— 15	+ 5
8	— 13	— 21	— 19
6	— 21	— 50	— 21
4	— 14	— 29	— 20
2	+ 1	— 15	— 7
0	0	0	0

Bei der grossen Funkenstrecke bis etwa zu 16μ herunter waren die Schwankungen sehr gross, und es entsprach das dem Umstande, dass auch das Funkspiel noch nicht gleichförmig, sondern zeitweise unterbrochen war.

Ein ganz regelmässiger Gang in den Zahlen ist hier überhaupt nicht zu erwarten, da es sich um die Gesamtwirkung einer grossen Zahl verschiedener Ladungen handelt, deren Grösse und Zeichen sich in einem fort ändert und von allen möglichen Umständen abhängt. Bei dieser Gelegenheit sei noch die Bemerkung beigefügt, dass die Aenderung, welche die Funkenstrecke bei dem Gebrauch wohl hauptsächlich durch Oxydation erleidet, wesentlich auf das Resultat einwirkt, und dass deshalb vor jeder Versuchsreihe die abgerundeten Enden der Platindrähte beiderseits aufs Sorgfältigste gereinigt worden sind. Immerhin ist eine Gesetzmässigkeit in den obigen Zahlenreihen nicht zu verkennen. Bei den grösseren Funkenstrecken geht mehr positive Electricität über von unten nach oben, d. h. in der Stromrichtung, die + e bewirkt, bei einer Distanz von etwa 10μ geht nach beiden Richtungen ziemlich gleich viel über, und bei kleineren Funkenstrecken überwiegt der Uebergang der positiven Electricität von oben nach unten. Es erklärt sich dies nach den

oben erörterten Anschauungen leicht, wenn wir annehmen, dass im Durchschnitt die Spannungen $+e$ etwas grösser sind als die Spannungen $-e$, und somit der primäre Funke schneller entsteht als vergeht. Es erreichen dann bei grosser Funkenstrecke die $+e$ öfter die zur Ueberwindung des Widerstandes nöthige Grösse als die $-e$, während bei kleinen Funkenstrecken sowohl $+e$ als $-e$ im Stande sind, den Widerstand zu überwinden, ausserdem aber, wie wir gesehen haben, die von $+e$ hinübergetriebene Electricität mit der von $-e$ bewirkten Strömung theilweise wieder zurückfliesst.

Wir gehen nun über zu den Messungen der Stromstärken im secundären Leiter; es diente dazu ein Wiedemann'sches Galvanometer von etwa 15000 Windungen, welches so gut astatisirt war, dass ein Strom von 10^{-8} Ampère eine Ablenkung von etwa 3 Scalentheilen gab. Bei der Beobachtung wurde das Galvanometer bald mit den inneren, bald mit den äusseren Enden der secundären Leiterhälften verbunden; ein wesentlicher Unterschied ergab sich dabei nicht; wir begnügen uns deshalb mit der Mittheilung der Resultate, welche uns die Verbindung nach dem beistehenden Schema gab, wo ganz analog wie bei den Beobachtungen mit dem Electrometer das Galvanometer G angeschlossen ist und einen Nebenschluss der Funkenstrecke f bildet. Es mag vielleicht auffallen, dass hier überhaupt Funken springen, während doch die beiden Hälften leitend miteinander verbunden sind. Allein schon bei den Versuchen mit dem Inductionsstrom des Ruhmkorff'schen Apparates haben wir gesehen, dass ein als Nebenschluss der Funkenstrecke angeschlossenes Galvanometer Ströme zeigt, sobald Funken springen; es war also auch hier eine Wirkung zu erwarten, obschon die Verhältnisse insofern anders liegen, als wir es mit zwei isolirten Hälften zu thun haben. Sogar wenn ein kurzer Leitungsdraht einen Nebenschluss zur Funkenstrecke bildet, geht das Funkenspiel ruhig weiter, eine Erscheinung, auf die Hr.



Waitz¹⁾ aufmerksam gemacht hat, und auf die auch wir bei der Anordnung unserer Versuche gestossen waren, bevor wir seine Arbeit erhalten hatten. Diese Erscheinung wird nur erklärlich, wenn die electromotorischen Kräfte ϵ in ausserordentlich kurzer Zeit anwachsen, was wir ja auch aus anderen Gründen anzunehmen genöthigt sind.

Die Wirkung auf das Galvanometer erklärt sich nun leicht aus der folgenden Betrachtung:

Das ganze System des secundären Leiters ist isolirt, es muss also im Ganzen eben so viel Electricität von der unteren auf die obere als von der oberen auf die untere Hälfte fliessen. Geht nun mehr positive Electricität durch die Funkenstrecke von unten nach oben, so geht der gleiche Ueberschuss durch das Galvanometer in der umgekehrten Richtung; wir können also aus der Ablenkung der Galvanometernadel auf die Richtung schliessen, nach welcher in der Funkenstrecke der Ueberschuss der positiven Electricität geht. Auch bei den Galvanometerbeobachtungen wurde die Abhängigkeit der Ablenkung von der Grösse der Funkenstrecke studirt, und wir geben als Beispiel die drei folgenden Versuchsreihen mit Spiegel, wobei das positive Zeichen bedeutet, dass in der Funkenstrecke ein Ueberschuss von positiver Electricität in der Richtung von unten nach oben ging.

Funkenstrecke in Mikron (μ)	Mittlere Ablenkung in Scalenthellen		
22	+ 4	+ 2	
20	+ 4	+ 6	+ 2
18	+ 7	+ 17	+ 3
16	+ 13	+ 24	+ 15
14	+ 27	+ 26	+ 25
12	+ 28	+ 28	+ 37
10	+ 27	+ 27	+ 42
8	+ 22	+ 15	+ 39
6	+ 4	- 4	+ 18
4	- 2	- 3	- 2
2	- 3	- 2	- 12
0	0	0	0

Diese Resultate stimmen in der Hauptsache mit denen überein, welche uns das Electrometer gegeben hat; bei grosser Funkenstrecke geht mehr positive Electricität über in der

1) K. Waitz, Wied. Ann. 41. p. 435. 1890.

Richtung, nach welcher die electromotorische Kraft $+e$ treibt und bei kleiner Funkenstrecke mehr im entgegengesetzten Sinn. Nur machen sich bei den angeführten Galvanometerversuchen die negativen Zeichen weniger geltend; es gilt dies jedoch durchaus nicht allgemein, da bei anderen Versuchen, besonders auch bei solchen ohne Spiegel, die negativen Ablenkungen vorherrschten.

Wir haben bei unseren Betrachtungen angenommen, dass nur ein einheitlicher primärer Funke überspringe, während wir es selbst als wahrscheinlich bezeichnet haben, dass der Funke in eine Anzahl Partialentladungen zerlegt wird. Es ist leicht einzusehen, dass auch in diesem Falle in der Hauptsache genau das Gleiche gilt, da wir ja unsere Betrachtungen auf jede Partialentladung anwenden können, und es wird dann nur die grosse Mannigfaltigkeit in der Wirkung der einzelnen Funken noch leichter begreiflich. Auch bei der secundären Funkenstrecke können, wenn dieselbe kurz wird, möglicherweise fernere Zerlegungen des Fünkchens in einzelne Partialfünkchen eintreten und dadurch den Vorgang noch weiter compliciren.

Aus den mannigfachen von uns angestellten Versuchen, von denen wir nur einige Beispiele näher hervorgehoben haben, ergibt sich für uns vor Allem, dass die durch Induction hervorgerufenen secundären Funken ganz anderer Natur sind als die primären. Jeder stets in gleicher Richtung stattfindenden Entladung in der primären Funkenstrecke entsprechen zwei unmittelbar aufeinander folgende Entladungen nach den beiden entgegengesetzten Richtungen in der secundären Funkenstrecke, und von diesen beiden überwiegt bald die eine, bald die andere, indem sowohl das allen möglichen Zufälligkeiten unterworfenen Entstehen und Vergehen des primären Funkens als die Beschaffenheit und Weite der secundären Funkenstrecke bestimmend einwirken. Mit Hülfe der bekannten Gesetze der Induction kann man über den wesentlichen Charakter dieser sehr verwickelten Erscheinung sich vollkommen Rechenschaft geben, wenn es auch nicht wohl möglich ist, bis in alle Einzelheiten hinein

mit der Rechnung den Vorgang zu verfolgen. Schwerlich wird aber die Mannigfaltigkeit sich erklären lassen, wenn man mit Hrn. Hertz die primären Funken als einfache ganz gleichartige Schwingungen auffasst, deren Energie, entsprechend den Anschauungen Maxwell's durch das Medium des Dielectricums fortgepflanzt, in dem secundären Leiter wieder ähnliche ebenso einfache Schwingungen erregt.

Ueber die Erklärung der Resonanz, über die Art der Fernwirkung und deren Beeinflussung durch Leiter und Dielectrica und die damit zusammenhängende Bildung von Maxima und Minima der Wirkung sprechen wir uns einstweilen nicht aus, da wir vorerst darüber noch durch weitere Versuche Aufklärung zu finden hoffen.

Basel, Ende März 1891.

XI. *Selbstthätige Quecksilberluftpumpe; von A. Raps.*

(Hierzu Taf. VI.)

Die Bestrebungen, Vorrichtungen aufzufinden, welche den selbstthätigen Betrieb von Quecksilberluftpumpen gestatten, reichen schon ein Jahrzehnt zurück; namentlich sind die sinnreichen Apparate von Schuller¹⁾ und Stearn²⁾ hervorzuheben. Trotzdem nun solche Vorrichtungen bei der ausgedehnten Anwendung der Quecksilberpumpe in der Wissenschaft wie in der Technik sehr wichtig und vortheilhaft wären, sind dieselben weder sehr bekannt noch angewandt. Der Grund hierfür kann nur darin gesucht werden, dass denselben entweder die nöthige Einfachheit oder die Zuverlässigkeit mangelt, ohne welche die Vortheile eines automatischen Betriebes von Quecksilberluftpumpen sehr fraglich erscheinen dürften.

Es soll nun in Folgendem eine Vorrichtung zum vollständig sicheren, selbstthätigen Betrieb von Quecksilberluftpumpen beschrieben werden, sowie die Form der dabei verwandten Glaspumpe, welche bei möglichster Einfachheit die höchsten, bis jetzt bekannten Verdünnungen zu erreichen gestattet.

Die schematische Zeichnung³⁾ Fig. 1 stellt die selbstthätige Vorrichtung in Verbindung mit einer Quecksilberluftpumpe verbesserter Töpler'scher Construction dar. Die Glaskugel *C*, welche das Quecksilber der Pumpe *D* aufnimmt, ist durch biegsame Schläuche einerseits mit der Pumpe *D*, andererseits mit dem Luftrohr *G* des Luftcompressors *F* verbunden. In den Boden des Luftcompressors mündet das Wasserrohr *M* ein, welches mittels eines eigenthümlich gebauten Dreiwegehahns *K* entweder mit der Druck-

1) Schuller, Wied. Ann. 13. p. 528. 1881.

2) Stearn, Patentschrift. Nr. 20999. 1882.

3) Die richtigen Grössenverhältnisse sind der besseren Uebersichtlichkeit halber in Fig. 1 nicht eingehalten worden.

wasserleitung k_1 (Hahnstellung Fig. 1) oder dem Abflussrohr k_2 (Hahnstellung Fig. 1a) verbunden werden kann.

Lässt man nun in der Hahnstellung Fig. 1 durch k_1 K und M Druckwasser nach F eintreten, so wird die in F befindliche Luft zusammengepresst. Diese drückt ihrerseits durch das Rohr G auf das in C befindliche Quecksilber und treibt dasselbe in der Pumpe D hoch. Sobald das Quecksilber hinreichend hoch gestiegen ist und der Hahn K in die Stellung Fig. 1a gebracht wird drückt die zusammengepresste Luft das Wasser durch M , K und k_2 hinaus und das Quecksilber fällt durch seine eigene Schwere aus der Pumpe D in die Kugel C zurück.

Die Umstellung des Dreiwegehahns und somit der selbstthätige Betrieb der Pumpe wird in folgender, selbstthätiger Weise bewirkt. Die Kugel C ist auf einem Rahmen B gelagert, welcher sich um die Axe A dreht und dessen Bewegung durch die Anschläge c_1 und c_2 begrenzt wird. An dem Rahmen, unweit der Axe, ist ein aufgeschlitzter Hebel e befestigt, welcher durch den Stift i mit dem Hahnkücken f verbunden ist und so bei einer Umstellung der Wippe B den Hahn ebenfalls umdreht. Das Verhältniss der Hebelarme ist so gewählt, dass der Dreiwegehahn die Stellung Fig. 1 resp. Fig. 1a einnimmt, wenn die Wippe sich in ihren Endlagen an den Anschlag c_1 resp. c_2 anlegt.

Setzt man bei der in Fig. 1 gezeichneten Stellung die Pumpe in Thätigkeit, so wird die linke Seite der Wippe B in dem Maasse leichter als Quecksilber aus der Kugel C in die Pumpe gepresst wird, bis schliesslich das auf der rechten Seite befindliche Gewicht q überwiegt und die Wippe sich in die in Fig. 1 mit B' bezeichnete (gestrichelte) Lage umstellt. Gleichzeitig ist auch der Dreiwegehahn in die Stellung Fig. 1a umgelegt worden. Nunmehr wird, wie oben beschrieben, der Wasserzufluss abgeschnitten, das in F befindliche Wasser fliesst durch k_2 aus das Quecksilber strömt aus der Pumpe D in die Kugel C zurück. Bei der Umstellung der Wippe in die Lage B' ist das Laufgewicht q auf seiner schiefen Ebene nach der rechten Seite bis zu einem Anschläge gefallen, sodass es jetzt an dem Hebelarme Aq' wirkt. Dieses Moment ist so be-

messen, dass das Quecksilber in der Pumpe bis zum Punkte *Q* gefallen und in die Kugel *C* zurückgeströmt sein muss, ehe dieselbe wieder Uebergewicht erhält und die Wippe zurückstellt. Alsdann gleitet das Gewicht *q* wieder nach links, bis es sich gegen seinen linken Anschlag anlegt und das Spiel der Pumpe beginnt von neuem. Es ist leicht ersichtlich, dass die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber in der Pumpe aufsteigt bei gleicher Masse des Laufgewichtes nur von dessen Endlagen abhängt und daher das Einjustiren der Steighöhe bis auf 1 cm leicht und sicher durch ein Verschieben der Anschläge erfolgen kann.

Für das richtige Functioniren der Pumpe ist es unerlässliche Bedingung, dass sich die Wippe *B* und alle damit verbundenen Massen im labilen Gleichgewicht befinden, weil dieselbe sonst leicht in einer mittleren Stellung stehen bleiben und das Weiterarbeiten verhindern könnte. Es ist daher ein zweites Gewicht *o* über der Wippe angebracht und fest mit derselben verbunden. Dieses feste Gewicht kann in gewissem Sinne auch als Laufgewicht aufgefasst werden, welches sich während der Umstellung der Wippe von *d* nach *d'* bewegt und so die geringen, noch vorhandenen Reibungswiderstände leichter überwinden hilft. Die Kräfte, welche an den Hebelenden wirken sind relativ grosse, sodass eine etwaige Reibung in den Lagern oder im Hahn nicht sehr ins Gewicht fällt.

Selbstverständlich kann jede hahnlose Quecksilberpumpe mit der eben beschriebenen Vorrichtung betrieben werden. Es hat sich aber ganz besonders die ebenfalls in Fig. 1 schematisch gezeichnete Töpler'sche Pumpe verbesserter Construction bewährt. Dieselbe arbeitet im selbstthätigen Betriebe folgendermaassen¹⁾: Wird der Hahn *L* mit einer Luftpumpe (z. B. Wasserluftpumpe) verbunden, so wird die Pumpenkugel *D* und durch das Rohr *S* der zu evacuierende Raum *M* (bis auf die Spannkraft des Wasserdampfes z. B.) leer gepumpt. Das Quecksilber steigt dann in der Röhre *E* fast bis zur Barometerhöhe über sein Niveau in der Kugel *C*. Setzt man dann die selbstthätige Vorrichtung in Gang, so

1) Der Uebersichtlichkeit halber werden auch die mit der alten Töpler'schen Pumpe gemeinsamen Punkte kurz erwähnt.

dringt das Quecksilber in die Kugel D und in die Röhre S , die Verbindung mit M aufhebend.¹⁾ Während nun das Quecksilber durch ein Glasventil am weiteren Aufsteigen im Rohre S verhindert wird, erfüllt es durch das erste V -Rohr r_1 hindurch das kleine Gefäss r_2 ,²⁾ und steigt, die in D vorher abgeschlossene Luft vor sich hertreibend, durch s_1 in die Kugel s . In diesem Augenblicke ist soviel Quecksilber aus der Kugel C in die Pumpe D getrieben, dass sich die Wippe umstellt; das Quecksilber fliesst aus D nach C zurück und bildet in r_2 und D Vacua, da die in den Schenkelröhren r_1 und s_1 zurückbleibenden, kleinen Quecksilberfäden Abschlussventile bilden. Sobald das Quecksilber unter die Einmündungsstelle von S in E gefallen ist, gleicht sich der Druck in M und D aus, indem die dichtere Luft durch S nach D strömt. Die Zeit, innerhalb welcher D mit M in Verbindung steht, lässt sich durch Verstellen des rechten Anschlages vom Laufgewicht beliebig festsetzen. Alsdann ändert die Wippe wieder ihre Stellung, das Quecksilber steigt in E u. s. f. Hat die Pumpe auf diese Weise einige Züge gemacht und die grössten Luftmassen weggeschafft, so klappt man den Hebel T herunter, bis er sich gegen seinen Anschlag u anlegt. Jetzt wird das mit 6 Stiften versehene Rad Z jedesmal um einen Zahn weiter gedreht, wenn das Gewicht q von links nach rechts gleitet und es legt sich nunmehr der Anschlagestift a , welcher bei hochgeklapptem Hebel immer in eine Aussparung im Stiftenrade einfiel (s. Fig. 1). während 5 Pumpenzügen gegen die Peripherie des Rades an und fällt erst beim sechsten Hube in den Einschnitt ein. Da nun das Quecksilber um so weniger hoch in der Pumpe aufsteigt, je grösser das Moment des Gegengewichtes in der linken Endlage ist, so wird dasselbe bei passender Stellung der Anschläge und des Anschlagestiftes a , beim Hochsteigen fünf Mal bis in den kleinen Raum r_2 und erst beim sechsten Male in die Kugel s getrieben. Es werden infolge dessen die kleinen Luftblasen in dem sehr hoch evacuirten Raume r ,

1) Das Neesen-Hagen'sche Verbindungsrohr ist bei dieser Construction vollständig entbehrlich.

2) Schon von Neesen, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1888. p. 245, und Schuller, Wied. Ann. 13. p. 528. 1881, angewandt.

accumulirt, in welchem sie des geringen, zu überwindenden Gegendruckes halber willig aufsteigen und können dann, zu grösseren Blasen vereinigt, den etwas höheren Gegendruck der Quecksilbersäule s_1 leicht überwindend, in die Kugel s aufsteigen.

Alle diese Manipulationen werden von der Vorrichtung ganz selbstthätig ausgeführt.

Zu derselben Zeit, in welcher das Zahnrad in Wirksamkeit getreten ist (d. h. wenn die von der Pumpe herausgeschaffte Luftmenge genügend abgenommen hat), sperrt man das Gefäss s durch den Hahn L von der Wasserluftpumpe gänzlich ab und setzt diese ausser Thätigkeit. Ein weiteres Absaugen der nun noch eintretenden, kleinen Luftblasen, welche den Druck der in dem grossen Volumen s enthaltenen Luft nicht merklich vermehren, ist dann überhaupt nicht mehr nothwendig. Bei den Pumpen von Schuller und Neesen werden die Luftblasen zuletzt auch in ein Vacuum geschafft. Dies wird jedoch nur durch Anwendung complicirter, leicht zerbrechlicher Ventile erreicht. Ausserdem muss die Hilfspumpe fortwährend arbeiten oder es ist ein häufiges Oeffnen des Absperrhahnes erforderlich. Von einem weiteren, wesentlichen Vortheile der zuletzt beschriebenen Anordnung soll noch weiter unten die Rede sein.

Selbstverständlich hängt das gute Arbeiten und die Betriebssicherheit der eben beschriebenen Pumpe wesentlich von der richtigen constructiven Durchführung ab.

Sehr gut hat sich die in Fig. 2 dargestellte Ausführung bewährt (Seitenansicht, theilweise durchschnitten).

Auf dem eisernen Rahmen A erhebt sich der Bock B , welcher zwischen zwei Spitzenschrauben b (mit Gegenmuttern) den beweglichen Rahmen D (aus \perp -Eisen) trägt. Die Bewegung des Rahmens D ist durch zwei Gummipuffer cc' begrenzt, welche sich durch zwei Stellschrauben in senkrechter Richtung so lange verschieben lassen, bis das Laufgewicht C auf seiner schiefen Ebene einen sicheren, sanften Gang erhält. Alsdann ist das Verhältniss des Hebels G und desjenigen am Dreiweghahn so zu bemessen, dass der Hahn die in Fig. 1 bezw. 1a angegebene Stellung einnimmt, wenn die Wippe sich in ihren Endlagen befindet.

Das Laufgewicht *C* gleitet mittelst dreier Rundstifte *dd'* auf zwei Stäben aus \diamond Stahl, welche Hochkant stehen (siehe Fig. 2 b; Vorderansicht des Laufgewichtes). Zwei Stifte *ee'* verhindern das Herausspringen des Laufgewichtes.

Den Lauf des Gewichtes begrenzen zwei verstellbare Anschläge *E, E'* mit Gummipuffern. An dem Anschlag *E* befindet sich ein kleines Spiralfederhaus, mit einem Puffer aus hartem Holze. Dieser Puffer legt sich gegen den Umfang des Stiftenrades *F* an, wenn er nicht in das Loch im Rade einfällt. Wie aus dem ersten Theile der Beschreibung schon folgt, wird durch den Anschlag *E'* die Höhe, bis zu welcher das Quecksilber in dem Gefässe *S* aufsteigt, durch den Puffer *f* die Steighöhe im kleinen Raum *R* und schliesslich durch *E* die Zeit regulirt, innerhalb welcher die Pumpenkugel *Q* mit dem zu evacuierenden Raume in Verbindung steht.

Am Rahmen *D* ist das Gewicht *o* befestigt und kann verschoben werden, wodurch ein rohes Einreguliren leicht erfolgen kann. Die Quecksilberkugel *H* liegt in einem Holzlager und wird, in Leder oder Filz wohl eingebettet, durch ein passend ausgeschnittenes Brett in schiefer Lage festgehalten.

Die schiefe Lage des Auströmröhrchens verhindert nämlich die Bildung eines Wirbels, welcher leicht feuchte Luft aus der Kugel *H* in die Pumpe schaffen kann. Ausser dieser Vorsichtsmaassregel wird noch durch folgende Einrichtung das Quecksilber in *H* von der mit Wasserdampf gesättigten Luft im Compressor *M* gänzlich abgeschlossen und daher das Eindringen von feuchter Luft in die Pumpe vollständig vermieden.

Durch die obere, mit einem Gummipfropfen verschlossene Oeffnung der Kugel *H* ist ein Glasrohr luftdicht eingeführt (die nähere Ausführung ist aus der Zeichnung ersichtlich), welches oben mit dem biegsamen Schlauche *L*, unten mit einem Gummibeutel *J* verschlossen ist. Strömt nun durch *L* Luft in diesen Beutel ein, so dehnt er sich aus und drückt seinerseits die in *H* enthaltene, völlig trockene Luft zusammen. Hierdurch ist ein Eindringen von feuchter Luft in die Pumpe völlig ausgeschlossen.

Besondere Sorgfalt ist auch den biegsamen Schläuchen zugewandt worden. Dieselben bestehen aus schwarzem Gummi

(sehr vortheilhaft für das Quecksilber!), welcher mit einer dreifachen Lage von Eisengarn umsponnen ist. Verschraubungen aus Schmiedeeisen bzw. Messing stellen die Verbindungen in bequemer Weise her. Derartige Schläuche haben sich sehr gut bewährt.

Der Luftcompressor *M* ist mit einem Wasserstandsglase versehen, welches den Wasserstand in *M* zu erkennen gestattet. Sollte bei längerem Arbeiten der Pumpe die in dem Luftcompressor und der Gummiblase enthaltene Luft durch geringe Undichtigkeiten theilweise entweichen und daher ein Uebersteigen des Wassers in *M* zu befürchten sein, so braucht man bloss die Verschraubung *m* zu lösen und das in *M* befindliche Wasser durch Umkippen der Wippe *D* ablaufen zu lassen.

Der Dreiwegehahn ist in Fig. 2a in vergrößertem Maassstabe, durchschnitten, gezeichnet. Um einen sehr leichten Gang und zugleich eine vollständige Abdichtung gegen einen Wasserdruck von mehreren Atmosphären zu erhalten, ist ein Stopfbüchsenhahn mit entlastetem Rücken (aus Rothguss) verwendet. Derselbe ist nach allen Seiten hin geschlossen, sodass ein Undichtwerden nicht zu befürchten ist. Die auf einen Vorsprung des Hahnkörpers aufgelegte Scheibe *h* verhindert, dass der Hahnconus beim Zusammenpressen der Verpackung durch die Schraube *g* gleichzeitig hineingedrückt wird, wodurch ein leichter Gang unmöglich gemacht würde. Durch die Scheibe *i*, welche sich an einen Vorsprung der Hahnaxe anlegt und durch drei Schrauben *kk'* angezogen wird, ist ein sanftes Eindrücken des Hahnconus, unabhängig von der Verpackungsschraube *g* erreicht.

Die Zuleitung des Druckwassers zum Dreiwegehahn *M* findet durch ein Knierohr statt, welches unten den Controlhahn *O* trägt. Dieser wird ein für alle Male für einen bestimmten Wasserdruck richtig eingestellt, sodass ein Zertrümmern der Pumpe vollständig ausgeschlossen wird, wie man auch den Wasserhahn öffnen mag, mit welchem der Hahn *O* durch einen Schlauch verbunden ist.

Man kann das Quecksilber in dieser Pumpe ziemlich schnell steigen lassen, ohne ein Zertrümmern derselben befürchten zu müssen. Denn das Quecksilber hält bei richtiger

Stellung des Controlhahns *O*, von selbst an, ehe es das Capillarrohr am oberen Ende der grossen Pumpenkugel *Q* erreicht und passirt dann ganz langsam und sanft die kritische Stelle. Das Quecksilber stürzt nämlich in die (nicht unter 2 cm), hohe Verengung *q* an dem oberen Theile der Kugel *Q* infolge seiner lebendigen Kraft weiter hinein, und die ganze Quecksilbersäule in der Pumpe wird ein wenig höher, als dem augenblicklich im Luftcompressor vorhandenen Drucke zukommt. Es findet alsdann ein Anhalten des Quecksilbers statt, bis das durch den Controlhahn langsam eintretende Wasser den entsprechenden Druck hergestellt hat.

Auch bei der Anordnung der Glaspumpe selbst sind einige Einzelheiten wesentlich.

Der kleine Accumulator *R* ist durch ein doppelt gebogenes Capillarrohr (nach Neesen's Vorgang) mit der Kugel *Q* verbunden. Eine derartige Biegung des Capillarrohres ist nöthig, weil das Quecksilber wegen seiner sehr grossen Cohäsion aus einem einfach gebogenen Rohre leicht herausläuft und so die Bildung eines Ventiles verhindert. *R* seinerseits ist durch ein gebogenes Rohr *r* (siehe Fig. 2) mit dem Kugellohr *S* verbunden. Die Capillarröhren münden trichterförmig in die weiten Röhren ein, wodurch, wie schon Bessel-Hagen richtig bemerkt, das Aufsteigen der kleinen Luftbläschen wesentlich gefördert wird. Bei richtig eingestellter Pumpe muss das Quecksilber jedes sechste Mal in der Röhre *S* bis zur Kugelerweiterung aufsteigen. Dann wird ein regelmässiges Abreissen des Quecksilberfadens in *r* erzielt. Auch die Form des Quecksilberfingers *n* ist zu beachten, welcher (manchen anderen versuchten Formen gegenüber) ein Ueberspritzen von Quecksilber in die Kugel *P* vollständig verhindert.

Die Kugel *P* ist durch dickwandigen, rothen Gummischlauch *q* mit *S* verbunden. Eine derartige, sehr elastische Verbindung war geboten, weil die schwere Kugel *P* bei directem Anschmelzen trotz noch so sorgfältiger Einlagerung Spannungen verursacht, welche die Haltbarkeit der Pumpe sehr beeinträchtigen. Die Schlauchverbindung braucht blos so dicht zu halten, dass ein Abfließen des Quecksilberventiles

in r nicht zu befürchten ist; die Pumpe selbst ist ja durch Quecksilberventile vollkommen abgeschlossen.¹⁾

Die hier gezeichnete Anordnung lässt ein bequemes Messen der Verdünnung zu, indem in dem Capillarrohre r leicht Volumen und Druck der austretenden Luftblasen beobachtet werden kann.

An die Kugel P ist ein Dreiwegehahn t und ein gewöhnlicher Hahn u in den gezeichneten Lagen angeschmolzen. An t wird die Wasserluftpumpe angesetzt. Beim Abstellen derselben ist durch den Dreiwegehahn zuerst die Kugel P abzusperren und dann durch w Luft in die Wasserluftpumpe einzulassen, weil sonst leicht Wasser in die Zuleitungsrohren und die Pumpe stürzen kann. Sobald die Kugel P (und damit die ganze Pumpe) durch die Wasserluftpumpe weit genug evacuirt ist, kann, wie oben erwähnt, die Hilfspumpe abgestellt werden. Taucht man alsdann das Rohr u in concentrirte Schwefelsäure und öffnet den Hahn, so wird dieselbe in die Kugel P eingesaugt und trocknet letztere vollständig aus. Es ist also das Quecksilber der Pumpe nach beiden Seiten gegen die äussere Atmosphäre vollständig abgeschlossen und nur mit ganz trockner Luft in Berührung, was zur Erreichung sehr hoher Verdünnungen nicht hoch genug angeschlagen werden kann.

Was die Leistungen der Pumpe angeht, so sind mit derselben die allerhöchsten, bis jetzt erreichten Verdünnungen sehr rasch und mühelos erzielt worden.

Hr. Glasbläser Max Stuhl, Berlin N, Philippstrasse, welcher auch die Versuchspumpen vorzüglich ausführte, hat die Anfertigung derselben übernommen.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ. Weihnachten 1890.

1) An das Rohr X werden mit Schliffen (Quecksilberdichtung) die zu evacuierenden Räume nebst Trockenapparaten angesetzt.

XII. Methode zur absoluten Messung von Rotationszeiten; von K. Prytz in Kopenhagen.

1. Will man während einer Rotation die Zeit eines einzelnen Umlaufes bestimmen, so muss man Anfang und Ende dieser Zeit durch zwei Marken auf einem Körper mit bekannter Bewegung bezeichnet haben. Wenn es, wie hier, Präcisionsmessungen von Zeiten kleiner als $\frac{1}{10}$ Secunde gilt, glaube ich, dass man den freien Fall als die bekannte Bewegung verwenden muss. Die Pendelschwingungen sind nämlich zu langsam und die regulirten Bewegungen sind ihrer Natur nach periodischen Schwankungen unterworfen. Ich habe beabsichtigt, eine rotirende Bewegung mit einem völlig freien Fall so in Verbindung zu bringen, dass man einerseits eine Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit, andererseits eine genaue experimentelle Prüfung des Fallgesetzes erhalten kann.

Zum Abgeben der erwähnten Zeitmarken ist der elektrische Funke ein in vielen Fällen vorzügliches Mittel. Ohne Schwierigkeiten und Unsicherheit ist die Verwendung des Funkens jedoch nicht; so können Oxydation der Contactstücke und Beschmutzen der Isolationsflächen, sowie Unregelmässigkeiten in der Funkenbahn Fehler veranlassen; oscillatorische Entladungen, sowie Schwingungen der Contactfedern können störende Marken hervorbringen. Dazu kommt, dass der Funkenapparat ein etwas complicirter Hilfsapparat ist.

Ich habe daher ein anderes Mittel als den Funken zum Vergleichen kleiner Rotationszeiten mit den Fallzeiten einer Messingstange versucht. Der Hauptsache nach ist mein Verfahren das folgende. Die Axe des Rotationsapparats ist vertical und die Bahn der Fallstange liegt nahe am Rande einer auf der Axe angebrachten horizontalen Scheibe. In einer Höhlung in der letzteren wird entweder vor oder während der Rotation ein kleiner Vorrath eines gelösten Farbstoffes gebracht. Diesem wird am Anfange des Falles ein feiner Ausflusskanal im Rande der Scheibe dargeboten. Der

durch den Kanal ausspritzende Farbstoff trifft bei jeder Rotation die Fallstange und zeichnet einen Strich quer über sie hin; durch nachheriges Ausmessen der Strichabstände kann alsdann die Rotationszeit bestimmt werden.

Um näher zu erläutern, wie ich dieses Verfahren zur Ausführung gebracht habe, will ich den Rotationsapparat, welcher mir in verschiedenen Untersuchungen Dienste geleistet hat, beschreiben. Als Motor benutzte ich bei den meisten Untersuchungen eine ältere elektromagnetische Maschine, welche durch acht Bunsen'sche Elemente getrieben wurde. Die Bewegung wurde durch Schnüre und Rollen an den Rotationsapparat mit zwölffacher Geschwindigkeit übertragen. In seiner ursprünglichen Gestalt (siehe Fig. 1) empfing der Rotationsapparat die Bewegung nicht direct von der letzten Rolle; um die Unregelmässigkeiten der Bewegung des Motors auszugleichen, liess ich nämlich die Axe der letzten Rolle ihre Bewegung durch Queck-

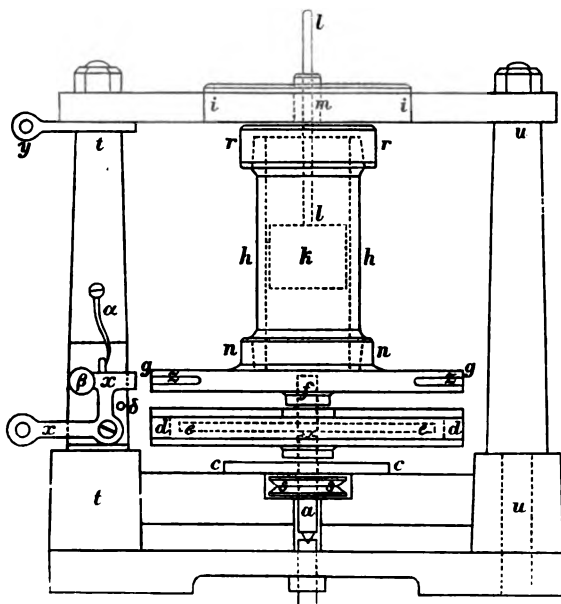


Fig. 1.

silberfriction an den Rotationsapparat übertragen. Diese Axe endet unten in einer Spitze, welche auf der Unterlage des

Apparates, einer schweren, gusseisernen Platte, ruht. Oben ist die *Axe* in einem in die schmale Stahlplatte *cc* (Fig. 1) gebohrten Lager gestützt. Das Ende der *Axe* trägt einen flachen, starken, stählernen Behälter *dd* von 15 cm Durchmesser. Die *Axe* ist durch den Boden des Behälters geführt und besitzt in der Mitte ihrer Endfläche eine kegelförmige Vertiefung; diese dient als Lager für die untere Spitze einer neuen *Axe* *f*, welche den Rotationsapparat trägt. Diese letzte *Axe* geht frei durch ein Loch in dem Deckel des Behälters *dd*; innerhalb dieses Behälters trägt die *Axe* *f* eine dünne stählerne Scheibe *ee*. Der Behälter wird fast ganz mit Quecksilber gefüllt, durch dessen Reibung gegen die stählerne Scheibe die Bewegung dann übertragen wird.

Der Rotationsapparat besteht aus einer eisernen Scheibe *gg*. In ihrer Mitte trägt die Scheibe einen hohlen stählernen Cylinder *nhr*, dessen Deckel *rr* mit einem durchbohrten Zapfen *m* versehen ist. Durch *m* wird der Apparat oben in einer Platte *ii* befestigt, welche durch zwei starke Säulen *tt* und *uu* getragen wird. Der Cylinder *nhr* enthält einen stählernen Stempel *k*, von dem eine Stange *ll* durch die Durchbohrung des Zapfens *m* hindurchgeht. Der Cylinder ist theilweise mit Quecksilber gefüllt. Der Stempel, welcher die Wände des Cylinders nicht berührt, stellt sich je nach der Rotationsgeschwindigkeit in verschiedenen Höhen ein, indem er sinkt oder steigt, wenn die Geschwindigkeit wächst oder abnimmt. Die Theorie dieses Theiles des Apparates will ich bei einer anderen Gelegenheit mittheilen.

In den Rand der Scheibe *gg* sind zwei Löcher *zz* zur Aufnahme des Farbstoffs gebohrt. Die Farblösung wird in einem gläsernen Behälter, welcher in Fig. 2 in wirklicher Grösse dargestellt ist, angebracht. Der aus einer Glasröhre *a* hergestellte Behälter ist bei *b* zu einer feinen Spitze gezogen, an dem anderen Ende ist er so viel verengt, dass die Lösung nicht hinausfließt. Wie Fig. 3 zeigt, wird der Glasbehälter in ein Messingröhrchen *cd*, welches in die Löcher *zz* (Fig. 1) passt, eingesetzt, nachdem man zuerst einen Pfropfen



Fig. 2.

von Baumwolle in die Röhre *a* bis an *b* geschoben hat; hiermit wird beabsichtigt, die Lösung während des Heraus-spritzens zu filtriren, damit die enge Röhre *b* nicht verstopft werden soll. Die Spitze *b* (Fig. 2) wird 3—4 mm ausserhalb des Messingröhrchens abgeschmolzen; das letztere wird hier-nach bei *d* gelinde erwärmt und aus geschmolzenem Wachs wird ein kleiner Kegel mit der Basis auf der End-fläche des Messingröhrchens rings-um die Glasspitze gebildet. Das er-starnte Wachs stützt die Glasspitze und bewirkt, dass das später während der Rotation zu be-werkstelligende Abbrechen gerade am Gipfel des Kegels statt-findet. Der Behälter *a* wird nun mit der Farbenlösung ge-füllt und das Messingröhrchen mit seinem Inhalt in eines der Löcher *zz* geschoben. Hier wird es, wie Fig. 3 zeigt, durch eine gebogene Schiene und zwei Schrauben fest-gehalten. Dass ich zwei Löcher *zz* habe bohren lassen, ist hauptsächlich mit Rücksicht auf das Aequilibriren um die Axe geschehen.

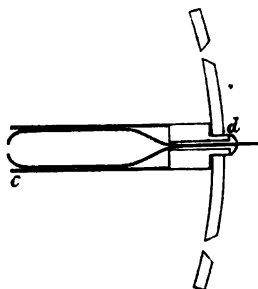


Fig. 8.

An der Säule *tt* (Fig. 1) ist der gebogene Hebel *xx*, welcher durch die Feder *a* gegen den isolirten electrischen Contact *β* gedrückt wird, angebracht. Mitteltst einer am horizontalen Hebelarm befestigten Schnur, welche durch die Oese *y* geht, kann man dem Hebel eine kleine, durch den Stift *δ* begrenzte Drehung geben. Ein am verticalen Hebel-arm befestigter Schnabel wird hierdurch der rotirenden Scheibe so weit genähert, dass die feine Glasspitze des Far-benbehälters dagegen stösst und abgebrochen wird, wonach das Farbenspritzen beginnt.¹⁾

Die Fallstange hängt nahe dem Scheibenrande und in

1) Die Manipulationen, durch welche man das Farbenspritzen vor-bereitet, gehen leicht und schnell. Ich habe jedoch in einem neuen zu Stimmgabeluntersuchungen bestimmten Apparate ein noch einfacheres Mittel benutzt, um das Farbenspritzen zu bewerkstelligen. Wie später erläutert wird, bringe ich dabei den Farbstoff während der Rotation in die Scheibe hinein.

einiger Entfernung, in der Rotationsrichtung gerechnet, von dem Hebel. Sie ist cylindrisch aus Messing gedreht, 76 cm lang, 1,4 cm dick und wiegt 1,1 kg. Oben wird sie in einem ebenso dicken, 5 cm langen Eisencylinder fortgesetzt. Die ganze Länge ist also 81 cm. Durch den Eisencylinder wird die Fallstange von einem Electromagnet getragen, und zwar so hoch, dass sein unteres Ende ungefähr in derselben Höhe wie die Unterseite der Scheibe ist. Die senkrechte Lage der Stange wird durch zwei Lothe controllirt. Der Electromagnet ist so befestigt, dass er unabhängig von den Erschütterungen des Rotationsapparates ist. Sein Strom wird durch die Säule *tt*, den Hebel und den isolirten Contact β geführt. Wenn man durch Drehung des Hebels das Farbenspritzen einleitet, wird also gleichzeitig die Stange zum Fall gebracht. Die Fallstange braucht ungefähr $\frac{1}{5}$ Secunde, um an der Scheibe vorbeizugehen; während dieser Zeit werden also die die Rotationsgeschwindigkeit bestimmenden Marken auf ihr notirt; der ungefähr $\frac{1}{5}$ ccm grosse Farbevorrath ist nie zu früh verbraucht worden. Es sind passende Vorrichtungen getroffen: gegen zufällige Zusammenstösse zwischen der Scheibe und der Stange, für die Aufnahme der letzteren nach beendetem Fall und zum Schutz für die Umgebung gegen die nicht von der Stange aufgefangene ausgespritzete Farblösung.

Die Flüssigkeit verlässt die Scheibe in der Richtung der Tangente des Kreises, welchen das Ende der Glasspitze beschreibt. Der Strich wird als ein von der Mitte gegen beide Enden zugespitzter Streifen abgesetzt. Die Spitzen sind fein und scharf gezeichnet. Man konnte befürchten, dass der Luftwiderstand die Bahn der Flüssigkeit unregelmässig beeinflussen und dadurch die Zeitmessung unsicher machen würde. Ich habe indessen gefunden, dass die Flüssigkeit sich mit grösster Regelmässigkeit durch die Luft bewegt, und will in dieser Hinsicht speciell auf den Fallversuch Nr. 3 verweisen. Dort habe ich die Abstände zwischen den Strichen an deren beiden Enden gemessen. Vergleicht man die von den beiden Reihen von Fallhöhen berechneten acht letzten Rotationszeiten (nur für diese gibt die verwendete Art der Berechnung eine den Messungen entsprechende Genauigkeit),

so findet man keinen Unterschied zwischen den Werthen für dieselbe Rotationszeit grösser als $\frac{1}{60000}$ Sec., obgleich die Weglängen der Flüssigkeit zu den beiden Spitzen sehr verschieden sind (ungefähr 2,1 und 3,6 cm). Die Striche krümmen sich etwas abwärts und um so mehr, je höher sie liegen, weil die Mitte des Striches zuerst vom Farbstoffe getroffen wird. Fig. 4 zeigt einen Theil eines solchen auf die Stange abgesetzten Striches.

Die Höhen der Striche las ich ab, indem ich die Stange vertical vor dem Kathetometerfernrohr aufstellte. Sie wurden alle da gemessen, wo sie von einer Geraden auf der cylindrischen Oberfläche der Stange geschnitten wurden. Da die Marken sehr fein gezeichnet erscheinen, konnte diese Einstellung mit $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{60}$ mm Genauigkeit vorgenommen werden. Es wurden zwei verschiedene Farblösungen (alkoholische Lösungen von Fuchsin und Methylviolet) verwendet, um Striche, von verschiedenen Versuchen herrührend, voneinander zu unterscheiden.

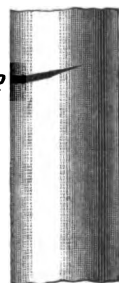


Fig. 4.

2. Die Genauigkeit des Zeitmessens. Um die Zuverlässigkeit der Methode prüfen zu können, habe ich in mehreren Versuchen die Höhen aller oder doch der meisten gezeichneten Striche bestimmt. Ist die Rotationsgeschwindigkeit constant, so müssen die Stricheabstände eine arithmetische Reihe bilden; die constante Differenz zwischen zwei Gliedern ist $\delta = gt^2$, wo g die Fallbeschleunigung und t die Rotationszeit bezeichnen. Unter der genannten Voraussetzung kann man also:

$$(1) \quad t = \sqrt{\frac{\delta}{g}}$$

berechnen. Die Versuche wurden bei ziemlich constanter Geschwindigkeit angestellt, indem ich während der Rotation die Stempelstange l (Fig. 1) durch ein stark vergrößerndes Fernrohr beobachtete und erst dann, wenn die Stange sich gar nicht oder doch nur sehr langsam hinauf oder hinab bewegte, den Fall und das Farbenspritzen einleitete. Durch (1) findet man t als Mittel aus zwei oder mehreren Rotationszeiten; ich wünschte aber die einzelne Zeitmessung unter-

suchen zu können. Kennt man den Nullpunkt des Falles, und darf man voraussetzen, dass die Bewegung der Stange die ganze Zeit hindurch dem Gesetz des freien Falles gehorcht hat, so ist es leicht, die Fallzeit für jeden Strich und also auch die Zeit zwischen dem Verzeichnen zweier Striche zu berechnen. Den wirklichen Nullpunkt bestimmte ich nicht, und kümmerte mich auch nicht um seine Bestimmung, da sie doch für mein Ziel werthlos sein würde; denn mit der electromagnetischen Auslösung — und ich denke auch mit jeder anderen Auslösung — muss man dem Rechnung tragen, dass die erste Bewegung der Stange nicht ein freier Fall ist. Bekanntlich verschwindet der Magnetismus eines Electromagnets nicht momentan; wenn er auch sehr schnell so schwach wird, dass er die Stange loslässt, muss er doch während seines Verschwindens den Fall merklich verzögern. Erst wenn der ganze temporäre Magnetismus verschwunden ist, kann man den Fall als einen freien Fall betrachten (der Luftwiderstand ist, wie ich später nachweisen will, ohne merklichen Einfluss gewesen). Die Fallgeschwindigkeit wird also in jedem gegebenen Punkte kleiner, als die aus dem wirklichen Nullpunkte berechnete; man kann aber einen theoretischen, den factisch vorhandenen Geschwindigkeiten entsprechenden Nullpunkt und daraus wieder die Fallzeiten zwischen den Strichen berechnen.

Hat man durch das Kathetometer die Höhen der Striche $h_1, h_2 \dots h_n$, von einem willkürlichen Punkte aus gerechnet, gemessen, und zeigen diese Grössen, dass die Differenz δ ziemlich constant ist, so findet man, dass der theoretische Nullpunkt in einer Höhe h_0 liegt:

$$(2) \quad h_0 = h_r - \frac{\left(h_p - h_r - (p-r)^2 \frac{\delta}{2} \right)^2}{2(p-r)^2 \delta},$$

wo h_r und h_p zwei zwischen $h_1, h_2 \dots h_n$ willkürlich gewählte Strichhöhen sind. Ist hierdurch h_0 gefunden, so kann man die Fallstrecke $h_m - h_0$ und dadurch die Fallzeit t_m für jeden beliebigen Strich berechnen. Ist die Fallstrecke mit einem Fehler $\Delta(h_m - h_0)$ behaftet, so folgt ein Fehler in der Zeitbestimmung:

$$\Delta t_m = \frac{\Delta (h_m - h_0)}{\sqrt{2g} \sqrt{h_m - h_0}}.$$

Da die Versuche zeigen, dass Δh_m nicht mit h_m wächst, so folgt aus dem Ausdrucke für Δt_m , dass die letzten Fallzeiten mit der grössten Genauigkeit bestimmt werden. Der Fehler in der nicht sehr genau bestimmten Grösse h_0 führt daher, wie es die unten angegebenen Zahlen zeigen, Fehler in die ersten Fallzeiten eines jeden Versuches ein, die augenscheinlich die Beobachtungsfehler übertreffen. Ich habe deshalb zur Beurtheilung der Genauigkeit gewöhnlich nur Fallstrecken grösser als 10 cm benutzt; oberhalb dieser Grenze habe ich aber alle Fallstrecken berücksichtigt.

In den unten gegebenen Tabellen theile ich als Beispiele die Resultate einiger meiner Messungen mit. In einem Versuche (Nr. 3) habe ich die Striche an deren beiden Enden beobachtet und somit hieraus zwei Reihen von Fallhöhen bekommen. Ueber jeder Tabelle habe ich die Grössen angeführt, welche, in Gl. (2) eingeführt, mir zur Bestimmung des h_0 gedient haben. δ ist der Mittelwerth aller aus den Messungen in jedem Versuche hervorgehenden Differenzen. Zur Berechnung von h_0 habe ich gewöhnlich drei beobachtete Höhen benutzt. Die erste Columne jeder Tabelle gibt die Nummern der Farbenstriche, die zweite ihre gemessenen Höhen, um h_0 vermindert, d. h. die Fallhöhen; die dritte Columne enthält die durch die Fallhöhen berechneten Fallzeiten, und die vierte die Differenzen der Fallzeiten, also die Rotationszeiten; die letzte mit Δ überschriebene Columne gibt in Hunderttausendstel Secunden die Abweichungen der einzelnen Rotationszeiten vom Mittel, wobei indess, mit Rücksicht auf die oben über die Berechnungsweise des h_0 gemachte Bemerkung, nur die Zeiten benutzt sind, welche Fallhöhen grösser als 10 cm entsprechen.

1. $\delta = 4,042$, $h_1 = 22,515$, $h_2 = 63,989$; $h_1 - h_0 = 7,459$.

m	$h_m - h_0$	Fallzeiten	Rotationszeiten	Δ
1	7,459	0,12328		
2	17,247	0,18747	0,06419	
3	31,074	0,25163	0,06416	0
4	48,933	0,31577	0,06414	+ 2
5	70,846	0,37995	0,06418	- 2

Das Mittel aus den drei letzten Rotationszeiten ist $t = 0,06416$ Sec.

2. $\delta = 1,8690$, $h_1 = 21,662$, $h_2 = 40,914$, $h_3 = 90,084$;
 $h_1 - h_0 = 0,310$.

m	$h_m - h_0$	Fallzeiten	Rotationszeiten	Δ
1	0,310	0,02513		
2	2,322	0,06878	0,04365	
3	6,194	0,11234	0,04356	
4	11,944	0,15601	0,04367	- 2
5	18,562	0,19965	0,04364	+ 1
6	29,050	0,24330	0,04365	0
7	40,412	0,28696	0,04366	- 1
8	53,638	0,33060	0,04364	+ 1
9	68,732	0,37425	0,04365	0

Das Mittel aus den sechs letzten Rotationszeiten ist $t = 0,04365$ Sec. Wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Beobachtung = $0,0,8$.

3a. $\delta = 0,8682$, $h_3 = 13,183$, $h_7 = 30,848$, $h_{11} = 62,399$;
 $h_3 - h_0 = 4,135$.

m	$h_m - h_0$	Fallzeiten	Rotationszeiten	Δ
1	0,498	0,03185		
2	nicht gemessen			
3	4,135	0,09179		
4	7,242	0,12148	0,02969	
5	11,232	0,15129	0,02981	
6	16,087	0,18105	0,02976	- 3
7	21,800	0,21076	0,02971	+ 2
8	28,391	0,24052	0,02976	- 3
9	35,838	0,27023	0,02971	+ 2
10	44,162	0,29998	0,02975	- 2
11	53,351	0,32971	0,02973	0
12	63,413	0,35947	0,02976	- 3
13	74,334	0,38919	0,02972	+ 1

Das Mittel aus den acht letzten Rotationszeiten ist $t = 0,029735$ Sec. Wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Beobachtung = $0,0,17$.

3b. $\delta = 0,8682$, $h_3 = 13,146$, $h_7 = 30,811$; $h_{11} = 62,365$;
 $h_3 - h_0 = 4,135$.

m	$h_m - h_0$	Fallzeiten	Rotationszeiten	Δ
1	0,505	0,03208		
2	1,885	0,06197	0,02989	
3	4,135	0,09179	0,02982	
4	7,247	0,12152	0,02973	
5	11,285	0,15131	0,02972	
6	16,089	0,18106	0,02975	- 2
7	21,800	0,21076	0,02970	+ 3
8	28,389	0,24051	0,02975	- 2
9	35,840	0,27024	0,02973	0
10	44,169	0,30000	0,02976	- 3
11	53,354	0,32971	0,02971	+ 2
12	63,411	0,35946	0,02975	- 2
13	74,332	0,38918	0,02973	+ 1

Das Mittel aus den acht letzten Rotationszeiten ist $t = 0,029734$ Sec. Wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Beobachtung $= 0,0,15$.

4. $\delta = 0,5394$, $h_1 = 9,750$, $h_2 = 10,992$, $h_7 = 25,281$, $h_{18} = 85,014$;
 $h_1 - h_0 = 0,875$.

m	$h_m - h_0$	Fallzeiten	Rotationszeiten	Δ
1	0,875	0,04222		
2	2,117	0,06568	0,02346	
3	3,891	0,08904	0,02336	
4	6,213	0,11252	0,02348	
5	9,062	0,13589	0,02337	
6	12,467	0,15939	0,02350	
7	16,408	0,18284	0,02345	0
8	20,884	0,20629	0,02345	0
9	25,895	0,22971	0,02342	+ 3
10	31,452	0,25316	0,02345	0
11	37,543	0,27659	0,02343	+ 2
12	44,183	0,30005	0,02346	- 1
13	51,354	0,32349	0,02344	+ 1
14	59,085	0,34699	0,02350	- 5
15	67,345	0,37044	0,02345	0
16	76,139	0,39388	0,02344	+ 1

Das Mittel aus den zehn letzten Rotationszeiten ist $t = 0,02345$ Sec. Wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Beobachtung $0,0,15$.

In einem der oben mitgetheilten Versuche (Nr. 2) wurde der Rotationsapparat mittelst Quecksilberreibung getrieben. Die sehr kleinen Abweichungen vom Mittel in diesem Ver-

suche deuten darauf hin, dass die Uebertragung der Bewegung durch Quecksilberreibung eine sehr gleichmässige Rotation gibt.

Werden sämmtliche von mir gemessene Fallhöhen wie die oben angegebenen behandelt, so bekommt man 67 voneinander unabhängige Bestimmungen von Rotationszeiten.

Von diesen weichen 1 um 0,0,5 Sec., 2 um 0,0,4 Sec., 11 um 0,0,3 Sec. und die übrigen 53 um 0,0,2 Sec. oder weniger von den zugehörigen Mitteln ab. Dieses in Verbindung mit dem Umstande, dass der Fehler durchschnittlich kleiner ausgefallen ist in den Versuchen, wo Quecksilberfriction zur Ausgleichung der Geschwindigkeitsvariationen verwendet ist, als in den übrigen, berechtigt zu der Annahme, dass die gefundenen Abweichungen vom Mittel zum Theil wirklichen Unterschieden der einzelnen Rotationszeiten entsprechen. Aus diesem Grunde darf man annehmen, dass die in der Messmethode begründeten Fehler der einzelnen Zeitmessung nicht $\frac{1}{50\,000}$ Secunde überschritten haben. Dieses Resultat finde ich jedoch hauptsächlich bestätigt durch eine Vergleichung der Resultate der doppelten Messung in Versuch Nr. 3. Durch diese habe ich für jede der acht letzten Rotationszeiten zwei voneinander unabhängige Werthe bestimmt, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Versuch Nr. 3_a und 3_b.

<i>m</i>	Rotationszeit bestimmt durch <i>a</i>	Rotationszeit bestimmt durch <i>b</i>
6	0,02976	0,02975
7	0,02971	0,02970
8	0,02976	0,02975
9	0,02971	0,02973
10	0,02975	0,02976
11	0,02973	0,02971
12	0,02976	0,02975
13	0,02972	0,02972
Mittel	0,029735	0,029734

Die Mittel aus den zwei Reihen weichen nur um ein Millionstel Secunde von einander ab; von grösserer Bedeutung ist es aber, dass nur für zwei der Rotationszeiten die zwei Werthe derselben Grösse um $\frac{1}{50\,000}$ Secunde differiren, und für die übrigen sind die Abweichungen höchstens $\frac{1}{100\,000}$ Secunde gross. Ich darf daher behaupten, dass man nach dieser

Methode die Zeit einer einzelnen ganzen Rotation mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{50000}$ Secunde messen kann. Es ist hieraus ersichtlich, mit wie grosser Sicherheit die Farblösung sich durch die Luft bewegt; denn in $\frac{1}{50000}$ Secunde fällt die Stange nur ca. $\frac{1}{100}$ mm, wenn die ersten Striche, und ca. $\frac{6}{100}$ mm, wenn die letzten Striche verzeichnet werden. Hieraus folgt weiter, dass die Genauigkeit des Zeitmessens wesentlich durch die Grenzen für die Genauigkeit des Längenmessens bestimmt ist. Die Farbstriche sind so fein und scharf gezeichnet, dass sie ein vorzügliches Object für die Längenmessung sind.

Die Uebereinstimmung der auf Grund des Gesetzes des freien Falles berechneten Rotationszeiten zeigt, dass der Luftwiderstand keinen merkbaren Einfluss auf den Fall der Stange gehabt hat; die constante Wirkung des Gewichtsverlustes wegen der von der Stange verdrängten Luft ist hier ganz ohne Bedeutung. Ich denke, dass man die Fallgeschwindigkeit noch bedeutend vergrössern kann und damit auch die Genauigkeit des Zeitmessens, ohne dass Luftwiderstand merkbar wird, besonders wenn man der Stange ein grösseres specifisches Gewicht gibt, z. B. dadurch, dass man sie aus einer mit Blei oder Quecksilber ausgefüllten Röhre bildet. Uebrigens beabsichtige ich, meine Methode zur Untersuchung des Luftwiderstandes bei der Fallbewegung zu verwenden.

3. Die Anwendung der Spritzmethode. Für die oben erwähnten Untersuchungen der Genauigkeit der Methode war es ohne Bedeutung, dass das Abbrechen der Spitze des Farbenbehälters die Rotationsgeschwindigkeit vermindern muss, weil man dort nur mit den Bewegungen nach dem Abbrechen zu thun hatte. Für die Anwendung der Methode dagegen ist es nothwendig, dass diese Verminderung ohne Bedeutung für die unumgänglichen Beobachtungsfehler sei, weil man in den Anwendungen die Geschwindigkeit unmittelbar vor dem Abbrechen sucht. Dass diese Bedingung in meinen Versuchen erfüllt gewesen ist, schliesse ich erstens daraus, dass das Trägheitsmoment des Rotationsapparates ziemlich gross und die abzubrechende Spitze sehr dünn war; der äussere Durchmesser der letzten war höchstens 0,2 mm, gewöhnlich kleiner; eine entschiedene Bestätigung dieses

Schlusses bekam ich aber bei einer Anwendung der Methode zur Bestimmung der Schwingungszahl einer Stimmgabel. Diese Zahl bestimmte ich durch Versuche mit zwei Rotationsgeschwindigkeiten, wovon die eine ca. 23,4, die andere ca. 15,6 Touren in der Secunde gab; durch die erste bekam ich als Mittel für die Schwingungszahl $N = 187,31$ und durch die letzte $N = 187,28$. Diese Zahlen liegen einander so nahe, dass die Möglichkeit eines systematischen Fehlers in der Messung der Rotationszeit wegen des Energieverlustes durch das Abbrechen der Spitze ausgeschlossen ist. Nach der Art, wie sich die Schwingungszahl aus der Tourenzahl berechnet, und infolge des Umstandes, dass die Bewegungsenergie des Rotationsapparates proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit ist, müssen die aus dem Energieverluste herrührenden Fehler in N sich auch wie diese Quadrate, d. h. wie 4:9 verhalten; da indessen die zwei Zahlen nur um $\frac{1}{6}$ pro mille voneinander abweichen, ist, wie erwähnt, der systematische Fehler nicht merkbar.

Uebrigens habe ich, wie schon p. 641 Anm. erwähnt, in einem speciell für Stimmgabeluntersuchungen construirten neuen Apparat die Methode so modificirt, dass ich das Abbrechen einer Spitze vermeide, indem die Farblösung aus einem feinen Loche im Rande der Scheibe heraustritt. Etwas innerhalb des Randes ist in der Oberseite der Scheibe eine kreisförmige Rille, von deren Boden ein Canal, der in dem feinen Loche endet, radial ausgeht. Wenn die zu messende Geschwindigkeit erreicht ist, drückt man aus einem festen Behälter eine passende Menge der Farblösung in die Rille hinein und zur selben Zeit lässt man die Stange fallen. Der äusserst kleine Geschwindigkeitsverlust infolge des Einbringens der Flüssigkeit lässt sich, wenn nöthig, genau berechnen. Ein Pfropfen von Baumwolle dient auch hier zum Filtriren; um den nach der Messung restirenden Farbstoff zur Vermeidung eines Verstopfens zu entfernen, giesst man nach dem Versuch Weingeist, aber während der Rotation, in die Rille und damit durch das Loch.

Ist die Rotationsgeschwindigkeit als constant während des Falles zu betrachten, so braucht man nur die Höhendifferenzen von drei Farbenstrichen zu messen. Sind l_1 und

4, diese Differenzen, und entsprechen sie n_1 resp. n_2 Umläufen, so findet man δ in Gleichung (1) durch:

$$(3) \quad \delta = \frac{2}{n_1 + n_2} \left(\frac{l_2}{n_2} - \frac{l_1}{n_1} \right).$$

In den Anwendungen, die ich von der Methode gemacht habe, wurden gewöhnlich 4—5 Farbenstriche beobachtet, um eine Controle für die Constans des δ , also der Rotationszeit, zu bekommen. Aus dem Ausdrucke für δ geht hervor, dass, wenn der möglichst grosse Fehler bei der Höhenmessung d ist, der grösste procentische Fehler in δ gleich wird:

$$\Delta = \frac{4d}{\delta n_1 n_2} \cdot 100 \text{ Proc.}$$

Da die Rotationszeit $t = \sqrt{\delta/g}$ ist, so wird der grösste procentische Fehler in t gleich $1/2 \Delta$. Ist z. B. $\delta = 1$ cm, $d = 0,002$ cm, $n_1 = 3$, $n_2 = 4$, so wird $1/2 \Delta = 0,03$ Proc.

Ausser den Anwendungen, welche meine Methode bei der Zeitmessung finden kann, lässt sie sich in umgekehrter Verwendung zur Untersuchung des Falles verwenden. Ich denke, dass meine hier erwähnten Fallversuche die erste directe Prüfung des Fallgesetzes eines völlig frei fallenden Körpers durch Präcisionsmessungen ist. Für Unterrichtszwecke gibt die Methode eine hübsche Bestätigung des Fallgesetzes; ich habe meinen Apparat schon als Fallmaschine bei Vorlesungen benutzt. Auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen des Falles kann der Apparat gute Dienste leisten, z. B. zur Untersuchung des Widerstandes, den ein bewegter Körper in der Luft, in Flüssigkeiten, im magnetischen Felde u. s. w. findet. Den oben erwähnten neuen Apparat habe ich für solche Untersuchungen einrichten lassen.

XIII. *Bestimmung des Verhältnisses zwischen Rotationszeit einer Axe und Schwingungszeit einer Stimmgabel; von K. Prytz in Kopenhagen.*

Um das in der Ueberschrift erwähnte Verhältniss unter der Bedingung zu finden, dass die Gabel völlig frei schwingt, bin ich folgender Weise verfahren. Eine horizontale, 1,8 cm dicke Messingscheibe, Durchmesser 15 cm, kann in schnelle Rotation um ihre Axe versetzt werden. Die Scheibe ist nach zwei aufeinander senkrechten Durchmessern durchbohrt. In die hierdurch hervorgebrachten vier radialen, 1,4 cm weiten Löcher werden vier, 5 cm lange, die Löcher ausfüllende Stahlmagnete eingeschoben und befestigt. Die äusseren, gleichnamigen Polflächen sind nach der cylindrischen Randfläche abgeschliffen. Die Scheibe wurde an dem in der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ beschriebenen, für Messung der Rotationszeit mittelst des Farbenspritzens eingerichteten Rotationsapparat angebracht, indem sie an der Unterseite der Eisenscheibe *gg* (l. c. Fig. 1) festgeschraubt wurde.

Eine eiserne Stimmgabel wurde mit verticaler Schwingungsebene so angebracht, dass die freien Enden der Zinken nahe an der Scheibe und in einer solchen Höhe waren, dass die Polflächen der Magnete bei der Rotation durch den Zwischenraum zwischen den Zinken hindurchgingen. So aufgestellt wird die Stimmgabel bei jedem Vorbeigang eines Magnets einen Schwingungsimpuls von sehr kurzer Dauer bekommen.

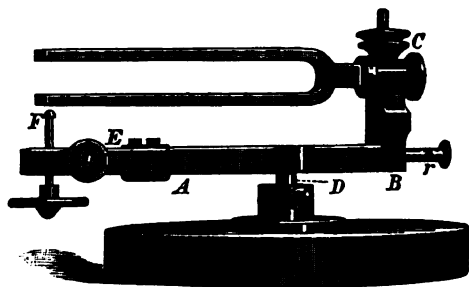
Wenn die Tourenzahl n gleich ist einer der Zahlen $N/4$, $N/8$, $N/12$..., wo N die Schwingungszahl, so wird die Gabel in ziemlich energische Schwingungen versetzt. Durch Untersuchung der Schwingungen kann man daher constatiren, wenn die Axe eine der Rotationsgeschwindigkeiten $n_p = N/4p$, wo p eine ganze Zahl, annimmt. Das Schwingen der Gabel ist jedoch an sich nicht ein Kennzeichen der rechten Geschwindigkeit; sie schwingt nämlich auch, obgleich schwächer, wenn die Geschwindigkeit ein wenig grösser oder kleiner als n_p ist. *Ein sicheres Kennzeichen der Geschwindigkeit n_p hat man aber, wenn man das Maximum der Schwingungsamplitude während eines Tönens erfassen kann.* Das

1) K. Prytz, Wied. Ann. 43. p. 638. 1891.

Beobachten dieses Maximums, welches man mit dem Ohr nicht erkennen kann, geschah in folgender Weise.

Die von weichem Eisen gefertigte Gabel ist mit ihrem Stiel in dem verticalen Theile des rechtwinklich gebogenen Messingstabes *ABC* (s. die Figur) festgeschraubt, und wird durch den Zapfen *D* getragen. *ABC* trägt eine Klemmschraube *r*. *BA* setzt sich in dem isolirten Messingstück *E* fort. *E* trägt eine Contactschraube *F*, die sich mit einer durch die Spannschraube *p* regulirbaren Reibung in ihrer Mutter bewegt; *E* ist weiter mit einer in der Figur nicht sichtbaren Klemmschraube versehen. An den Gipfel der Schraube

F wird ein kurzes Stück Platindraht gelöthet. Die Unterseite der unteren Zinke ist gerade über *F* mit einer kleinen Platinplatte belegt. Die zwei Klemmen



werden mit einem Element und Galvanoskop verbunden. Die Schraube *F*, deren Knopf während des Gebrauches mit einer getheilten Scheibe, auf welche ein fester Zeiger weiste, versehen wurde, wird gegen die ruhende Zinke geführt, bis das Galvanoskop Ausschlag gibt; hiernach wird die Schraube zurückgezogen, bis die Galvanoskopnadel zurückgeht; auf der getheilten Scheibe kann man darnach ganz gut die Nullstellung der Schraube *F* ablesen. Jetzt kann man durch Zurückdrehen die Schraubenspitze in einem beliebigen bekannten Abstand von der Zinke einstellen, wonach das Galvanoskop nur dann Ausschläge geben wird, wenn die Stimmgabel mit einer Amplitude schwingt, die gleich diesem Abstand oder grösser ist. Ist der Abstand minimal, und unterhält man eine Rotationsgeschwindigkeit, die in der Nähe einer derjenigen, welche der Schwingungszahl entspricht, liegt, so macht das Galvanometer einen dauernden Ausschlag. (Ersetzt man das Galvanoskop durch ein Telephon, so kann man die Schwingungen für ein ganzes Auditorium hörbar machen.)

Vergrössert man den Abstand zwischen der Contactschraube und der Zinke, so werden die Grenzen derjenigen Geschwindigkeiten, welche die gegenseitige Berührung der beiden hervorbringen können, verengert. Durch fortgesetztes Zurückdrehen der Contactschraube kann man zuletzt einen Maximalabstand zwischen Schraube und Zinke finden, mit welchem man nur dann einen Ausschlag im Galvanoskop hervorrufen kann, wenn man eine Geschwindigkeit, die gleich oder sehr nahe gleich n_p ist, hervorbringt und einige Zeit hindurch unterhält. Letzteres erreicht man durch sehr langsame Verzögern, bez. Beschleunigen einer Geschwindigkeit, die anfangs ein wenig grösser, bez. kleiner als n_p ist. Mit dieser Einstellung ist der Apparat ein Indicator für Rotationsgeschwindigkeiten, die nur sehr wenig von dem Werthe n_p abweichen, um so weniger, je feiner man die Variationen der Geschwindigkeit abmessen kann. Um die Methode ohne Zeitverlust verwenden zu können, muss man weiter ein Mittel haben, wodurch man erkennen kann, ob die Geschwindigkeit ein wenig grösser oder kleiner als die rechte ist. Man konnte dazu zwei wie die oben beschriebene Messgabel eingerichtete Stimmgabeln verwenden, deren Schwingungszahlen für die eine ein wenig grösser, für die andere ein wenig kleiner als die der Messgabel waren, indem sie wie die letzte, aber mit kleinerem Contactabstand, der Scheibe gegenüber gestellt wurden. Ich benutzte als Geschwindigkeitsvariometer den am Rotationsapparate angebrachten, l. c. p. 640 beschriebenen Cylinder mit Quecksilber und Stempel, indem ich den Stand des letzteren mit einem Kathetometerfernrohr beobachtete. Ich verwendete das Variometer folgendermaassen. Während ich mich mit dem Abmessen des Contactabstandes für die Maximalamplitude beschäftigte, beobachtete ich gleichzeitig die Stempelhöhe mit dem Kathetometer und fand so zuletzt die der rechten Geschwindigkeit entsprechende Höhe, die Normalhöhe des Stempels; um diese Geschwindigkeit möglichst constant zu erhalten, liess ich die Geschwindigkeit solange schnell wachsen, bis die Stempelhöhe ein wenig grösser als die Normalhöhe war; durch electricen oder mechanischen Widerstand brachte ich es dann dazu, dass die Stempelstange äusserst langsam ihre

Normalhöhe erreichte; geschah dieses, so beobachtete ich gewöhnlich einen Ausschlag der Galvanoskopnadel. Auf entsprechender Weise konnte ich den Ausschlag mit abnehmender Rotationsgeschwindigkeit hervorbringen.

Je nach den Umständen kann man das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit oder der Schwingungszahl verwenden. Ich habe die letzte Zahl für meine Gabel gefunden, indem ich in mehreren Versuchen durch die in diesen Annalen (l. c.) beschriebene Spritzmethode die Geschwindigkeit bestimmte, sobald ich den Ausschlag im Galvanoskop beobachtete. Die Unterlage der Gabel war so gewählt, dass sie gegen Erschütterungen vom Motor und vom Rotationsapparat geschützt war. Um den möglichen Einfluss der Schwingungsamplitude finden zu können, wurden die Enden der Zinken durch Drehung der Gabel um den Zapfen *D* in verschiedenen Abständen vom Rande der Scheibe angebracht; dadurch konnte ich die Maximalamplitude von $1/200$ bis $1/12$ mm variiren lassen. Die Temperatur wurde durch ein Thermometer, dessen Behälter zwischen den Zinken lag, gemessen. In einigen Versuchen wurde die Gabel mit einer auch gegen die Scheibe geschlossenen Pappröhre umgeben. Die Zinken der Gabel sind ca. 13 cm lang, 1,05 cm breit und 0,38 cm dick.

Wie oben erwähnt, kann man die Schwingungszahl *N* mittelst der Tourenzahlen $N/4$, $N/8$, $N/12$... bestimmen. Da *N* ca. 187,3 war, wurde $N/4$ ca. 46,8. Mit dieser Geschwindigkeit konnte ich indess nicht sicher arbeiten, und begnügte mich daher mit der Geschwindigkeit $N/8$. Bevor ich die oben beschriebene Methode vollständig ausgebildet hatte, machte ich fünf Messungen mit der Geschwindigkeit $N/12$. Das Mittel für *N* wurde hierdurch zu 187,28 bei 14° bestimmt. Die grösste Abweichung vom Mittel betrug 0,49. Die Einzelheiten der Versuche führe ich nicht an, weil sie nur als Vorversuche zu betrachten sind. Viel bessere Resultate bekam ich nachher mit Verwendung der Geschwindigkeit $N/8$ und mit Anwendung aller oben erwähnten Vorichtsmaassregeln. Bei Zimmertemperatur habe ich die Schwingungszahl fünf Mal bestimmt; die Resultate waren:

Temp.	Amplitude	Schwingungszahl	
14°	0,005 mm	187,23	
14	0,007	187,23	<i>A</i>
14	0,020	187,44	<i>Z</i>
14	0,060	187,28	<i>A</i>
15	0,080	187,39	<i>Z</i>

Die *A* und *Z* in der letzten Columnne geben an, ob der Galvanoskopauschlag durch abnehmende oder zunehmende Geschwindigkeit erhalten ist; wie man sieht, entspricht *A* Schwingungszahlen, welche kleiner, und *Z* solchen, die grösser sind als das Mittel. Da alle übrigen Versuche, darunter auch die als Vorversuche bezeichneten, nur mit einer einzelnen Ausnahme, wo vielleicht falsch notirt wurde, dasselbe Zusammentreffen zeigen, insofern das Versuchsprotocoll die dazu gehörige Bemerkung enthält, darf man annehmen, dass das Zusammentreffen nicht ein zufälliges ist, sondern in der Methode selbst liegt. Man sieht leicht ein, dass die Trägheit der Gabel die Ursache des Zusammentreffens ist; sie bewirkt nämlich, dass die Maximalamplitude erst, nachdem die rechte Geschwindigkeit überschritten ist, erreicht wird. Die Abweichungen zwischen N_Z und N_A , die schon von geringer Bedeutung sind, denke ich bedeutend verkleinern zu können, wenn ich mit einem speciell für Stimmgabeluntersuchungen ausgeführten Rotationsapparat die Methode zu erneuerter Untersuchung wieder aufnehme. Die Festigkeit der Unterlage, die Symmetrie des Rotationsapparates um seine Axe und die Mittel zum Abmessen der Rotationsgeschwindigkeit waren gar nicht vollkommen; wenn ich dennoch so gute Resultate, wie sie aus den Tabellen hervorgehen, bekommen konnte, zweifle ich nicht daran, dass man mit vollkommeneren Mitteln sehr genaue Bestimmungen erhalten kann. Aus der Tabelle geht kein merkbarer Einfluss der Amplitude auf die Schwingungszeit hervor. Der wahrscheinliche Fehler wird aus der Tabelle zu 0,03 berechnet; man findet daher die Schwingungszahl bei 14°:

$$N_{14} = 187,31 \pm 0,03.$$

Ich habe die Schwingungszahl bei höheren Temperaturen bestimmt, indem ich, wie oben erwähnt, die Gabel mit einer geschlossenen Pappröhre umgab. Die Contactschraube und das Thermometer wurden durch passend in der Röhrenwand

angebrachte Löcher eingebracht. Nahe an BC wurde eine 40 cm lange, 2 cm weite, offene Metallröhre seitwärts in die Pappröhre hineingeführt. Die Metallröhre, von der Pappröhre schräg abwärts geführt, wurde durch eine Flamme erwärmt, wodurch in die Pappröhre ein Strom warmer Luft eintrat, welcher durch Oeffnungen in dem entgegengesetzten Ende der Pappröhre hinaustrat. Auf diese Weise konnte die Gabel bis ca. 40° erwärmt werden. Wenn die Temperatur constant geworden war, wurde die Contactschraube eingestellt und die Schwingungszahl wie vorher bestimmt. Es wurden drei solche Messungen ausgeführt:

Temp.	Schwingungszahl
36°	186,71
38	186,66
35	186,81

Hieraus wird gefunden das Mittel:

$$N_{36} = 186,73.$$

Die Schwingungszahl ist also durch 22° Erwärmung um 0,58 vermindert. Der Temperaturcoefficient wird:

$$\alpha = 0,0,14,$$

welcher Werth in guter Uebereinstimmung mit früheren Bestimmungen ist. Die Schwingungszahl ist bei t° als: $N_t = 187,31(1 - 0,0,14(t - 14))$ zu setzen.

Ich habe vier Versuche gemacht, in welchen die Stimmgabel während ihrer Schwingungen einer constanten magnetisirenden Kraft ausgesetzt war. In dieser Absicht wurde die Gabel wieder mit der oben erwähnten Pappröhre umgeben, welche ich mit 36 Drahtwindungen belegt hatte. Durch den Draht ging ein electricischer Strom von ungefähr 2,7 Amp. Stärke. Da die Gabel, wie oben erwähnt, aus weichem Eisen gefertigt war, wurde sie gut magnetisirt. Die Resultate aus den kurz nacheinander, in der Reihenfolge der Tabelle ausgeführten vier Versuchen waren:

Temp.	Schwingungszahl
$16,6^{\circ}$	187,33 Z
16,2	187,18 Z
16,3	187,13 A
15,8	187,03 A

Die Resultate deuten darauf hin, dass die Schwingungszahl eine mit der Zeit wachsende Verminderung erfahren

hat. Die Verminderung ist doch nicht so bedeutend, dass ich sie als feststehend ansehen darf. Das Mittel, auf 14° reducirt, wird:

$$N_{14} = 187,23,$$

also nur 0,08 kleiner, als die mit der unmagnetisirten Gabel gefundene Zahl. Ich habe die Sache vorläufig nicht weiter verfolgt, weil ich die Frage unter günstigeren Verhältnissen aufzunehmen beabsichtige. Das endgültige Resultat meiner bisher gemachten Untersuchungen über Stimmgabeln ist, dass man durch Verwendung einer Stimmgabel nach meiner Methode eine Rotationsgeschwindigkeit mit einem Fehler von höchstens 1 pro Mille bestimmen kann.

Bei genauen Stimmgabeluntersuchungen kommt es, meiner Meinung nach, erstens darauf an, dass die Gabel so frei wie möglich schwingt. Die zum Schreiben im Russ oder zum Schliessen resp. Oeffnen eines electrischen Stromes nöthige Arbeit hat, wenn sie auch klein ist, einen nicht controllirbaren Einfluss auf die Schwingungszeit. Wird die Schwingungszeit, wie dies gewöhnlich der Fall ist, durch Vergleichung mit einer Rotationszeit bestimmt, so kommt es darauf an, dass die Rotationsgeschwindigkeit während eines so langen Zeitraumes constant erhalten wird, als nothwendig ist, um erstens das Verhältniss zwischen Schwingungszeit und Rotationszeit bestimmen und zweitens die letztere Zeit absolut messen zu können. Dieser Zeitraum ist bei meiner Methode so kurz, dass die Geschwindigkeit leicht constant erhalten werden kann. Das letztere wird aber schwierig, wenn man wie in den bisher üblichen Methoden eine grössere Anzahl von Schwingungen mehr oder weniger direct zählt und die Rotationszeit mit der Uhr misst, weil beide Operationen verhältnissmässig lange dauern müssen, um genaue Resultate geben zu können. Ich glaube daher, dass meine Methode nicht unbedeutende Vorzüge hat, wenn man es mit absoluten Messungen der Schwingungszahl zu thun hat. Einen weiteren Vorzug hat sie darin, dass die Gabel weder sichtbar noch hörbar zu sein braucht, sodass man sie auch luftdicht einschliessen kann, was von Bedeutung wird, wenn man z. B. den Einfluss der Wärme oder die Schwingungen im luftleeren Raum oder in verschiedenen Medien untersuchen will.

XIV. Zur Messung der magnetischen Inclination; von C. L. Weber.

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. der k. bayer. Acad. d. Wiss.
1891. Bd. 21. Heft 1, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Unter den Elementen des Erdmagnetismus ist ohne Zweifel die Inclination dasjenige, dessen genaue Bestimmung noch die grössten Schwierigkeiten darbietet.

Obwohl die bestehenden Methoden im Laufe der Jahre wesentliche Verbesserungen erfahren haben, so genügen sie doch nicht allen Anforderungen und die Frage, welche von den bekannten Methoden die beste sei, ist keineswegs abgeschlossen. Bei diesem Stand der Dinge muss auch das Bestreben, neue Wege zu diesem Ziele aufzusuchen, gerechtfertigt erscheinen; und selbst, wenn hierbei kein Fortschritt sich ergeben sollte, so wäre doch eine kritische Discussion derjenigen Verfahren, die überhaupt möglich sind, eine wichtige Aufgabe; insofern nämlich, als dadurch der Ueberblick über das ganze Problem erleichtert wird.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich vor zwei Jahren drei neue Methoden beschrieben, die sich auf die Anwendung eines bisher zu diesem Zweck noch nicht benutzten Principes gründen.¹⁾ Dieses Princip scheint eine sehr grosse Zahl von Abänderungen zuzulassen, sodass sich im Anschluss an die drei erwähnten noch eine ganze Reihe von mehr oder weniger ähnlichen Verfahren auffinden liess²⁾, von denen jedes als eine selbständige Methode betrachtet werden kann.

Doch soll im Folgenden blos eine dieser Methoden besprochen werden, die, wie mir scheint, vor vielen anderen gewisse Vortheile bietet.

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 35. p. 810. 1888.

2) Siehe auch: Tageblatt der 61. Naturforscher-Versammlung zu Köln. 1888. p. 14.

Grundgedanke.

Dem neuen Verfahren liegt folgende Ueberlegung zu Grunde. Es sei gegeben ein Stromkreis, der um einen horizontalen Durchmesser als *Axe* (Schneide etc.) leicht beweglich ist. Es sei der Schwerpunkt so gelegen, dass die magnetische *Axe* des Kreises in der Ruhelage, die er ohne Strom, unter dem Einfluss der Schwere einnimmt, einen Winkel γ mit der Horizontalen macht, der etwas grösser ist als die Inclination.

Liegt die Schwingungsebene senkrecht zum magnetischen Meridian, und durchläuft ein Strom den Kreis in solcher Richtung, dass an dem nach unten zeigenden Ende der magnetischen *Axe* ein Nordpol entsteht, so tritt ein Drehmoment auf von der Grösse:

$$V.f.i \cos \gamma,$$

wo V die Verticalintensität, f die Windungsfläche, i die Stromstärke, γ den erwähnten Winkel bezeichnet.

Liegt derselbe bewegliche Stromkreis mit seiner Schwingungsebene im Meridian, so tritt zu diesem Drehmoment noch ein zweites hinzu:

$$\pm H.f.i \sin \gamma.$$

Wenn das zum Nordpol gewordene Ende der magnetischen *Axe* gegen Norden geneigt ist, so subtrahiren sich beide Momente.

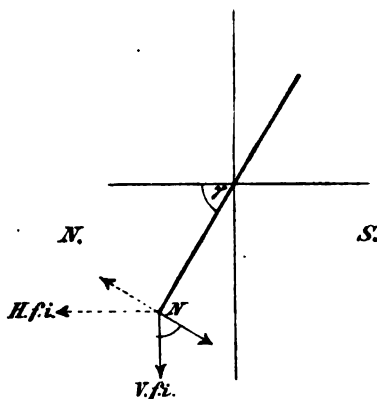


Fig. 1.

Dreht man jetzt die gedachte Vorrichtung um eine verticale *Axe*, sodass die Schwingungsebene allmählich von der Nord-Süd- nach der Ost-West-richtung übergeht, so bleibt in allen Zwischenlagen das von der Verticalcomponente herrührende Drehmoment in

ungeänderter Grösse erhalten; das von der Horizontalcomponente herrührende dagegen hat in einer Zwischenlage,

die um den α von der Nord-Südrichtung abweicht, nur noch die Grösse:

$$Hfi \sin \gamma \cdot \cos \alpha.$$

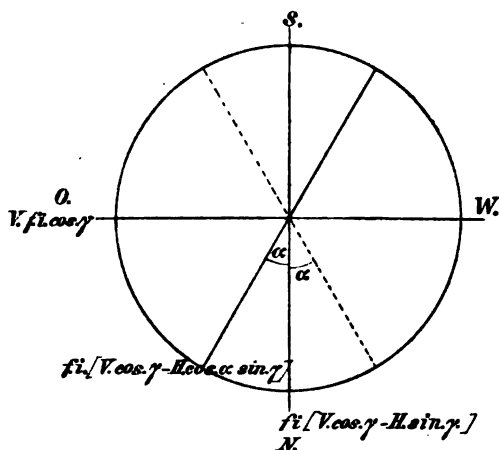


Fig. 2.

Das gesammte Moment ist also in dieser Lage:

$$R = Vfi \cos \gamma - Hfi \sin \gamma \cos \alpha.$$

Ist γ so gewählt, dass $Vfi \cos \gamma < Hfi \sin \gamma$; ist also γ grösser als die Inclination, so ist es offenbar möglich, einen α zu finden, sodass $R = 0$ wird.

In dieser Lage wird also beim Durchlaufen des Stromes durch den Kreis kein Drehmoment auftreten; der im stromlosen Zustand in einer bestimmten Ruhelage befindliche Kreis wird beim Schliessen des Stromes keinen Ausschlag geben. Man hat:

$$V.fi \cdot \cos \gamma = H.fi \cdot \sin \gamma \cos \alpha \quad \text{also:} \quad \frac{V}{H} = \tan \gamma \cdot \cos \alpha = \tan I.$$

Man findet also die Inclination I , wenn es möglich ist, die Winkel γ und α zu messen.

Man erkennt sofort, dass dieser Weg gewisse Vortheile bietet: Stromstärke und Windungsfläche braucht man nicht zu kennen; erstere braucht nicht constant zu sein, denn man hat eine reine Nullmethode; den Winkel γ wird man vor der eigentlichen Beobachtung ein für alle mal ermitteln und

nur seine jedesmalige Veränderung beobachten; die Genauigkeit lässt sich sehr hoch steigern; denn wenn γ so gewählt ist, dass α klein wird, so entspricht einer verhältnissmässig grossen Zunahme von α eine kleine von $\cos \alpha$. Man braucht also α nur mit mässiger Genauigkeit zu kennen, um I mit vielmal grösserer Genauigkeit zu bestimmen. Im übrigen hängt die Genauigkeit des Endresultates ab von der Sicherheit, mit der γ gemessen werden kann. Schliesslich wird man unabhängig von der Kenntniss des magnetischen Meridians, da man die dem γ entsprechende Azimuthalebene auf beiden Seiten des Meridians aufsuchen und den γ durch Halbiren der Ablesungsdifferenz am Horizontalkreis finden kann.

Ausführung.

Instrument. Das von mir zur Erprobung des Verfahrens benützte Instrument darf bloss als improvisirtes Werkzeug betrachtet werden. Es wurde aus dem früher¹⁾ beschriebenen Apparat hergestellt durch Entfernung des Wagebalkens und Zufügung eines Horizontalkreises. Mit der verticalen Tragsäule wurden Fernrohr und Scala fest verbunden.

Justirung. Nachdem in bekannter Weise die verticale Drehaxe genau vertical, die Lager der Schneiden genau horizontal gestellt sind, ist die wichtigste Justirung diejenige, welche es ermöglicht, den γ zu bestimmen; d. h. den Winkel, den die magnetische Axe des Stromkreises in der Ruhelage mit der Horizontalen macht. Diese Arbeit wird in 3 Theile zerlegt. Man justirt 1) Spiegel II so, dass seine Ebene parallel ist der mittleren Windungsebene des Stromkreises. 2) Man misst den Winkel zwischen den Ebenen der beiden Spiegel I und II. 3) Man bestimmt diejenige Ablesung, die sich am Fernrohr und Scala im Spiegel I ergibt, wenn die Spiegelnormale I genau horizontal liegt. Offenbar ist dann für jede beliebige Ruhelage der γ aus der Scalenablesung zu ermitteln, wenn der Scalenwerth bekannt ist.

1) C. L. Weber, l. c. p. 819.

Ein Weg, um diese Justirungen zu erreichen, ist folgender. Man setzt den Stromkreis auf ein passendes Gestell, am besten auf ein Goniometer und macht nun beide Spiegel-ebenen parallel zur Schneide. Man kann hierbei genau so verfahren, wie bei der Justirung eines Prismas auf einem Goniometer zum Zwecke der Messung des brechenden Winkels. Die spiegelnden Prismenflächen der Schneiden können dabei benützt werden, um die Schneide parallel der Drehaxe des Goniometers zu stellen.

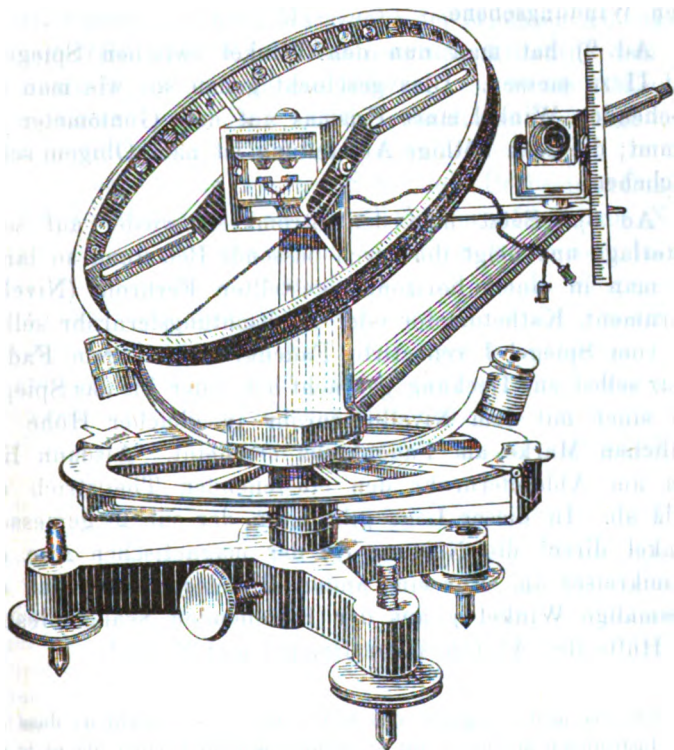


Fig. 3.

Ad 1). Um nun den Spiegel II zur mittleren Windungsebene parallel zu stellen, benützt man den mit seiner Ebene vertical aufgestellten Stromkreis als Multiplikator, hängt einen Magnet mit collimирtem Spiegel in seine Mitte und dreht

die Windungsebene genau in die Ost-Westlage, was daran erkannt wird, dass ein Strom, der sie durchfließt, den erwähnten Magnet nicht ablenkt. Es liegt dann auch die Ebene des Magnetspiegels in Ost-West und man hat nur den Spiegel II zum Magnetspiegel parallel zu stellen. Letzteres ist mit Fernrohr und Scala, eventuell Senkelfaden leicht genau zu machen, besonders wenn beide Spiegel nahe neben- oder übereinander sind, und es gibt dann die Normale zu Spiegel II genau die Richtung der magnetischen Axe des Stromkreises an; seine Ebene ist parallel der mittleren Windungsebene.

Ad 2) hat man nun den Winkel zwischen Spiegel I und II zu messen. Dies geschieht genau so, wie man den brechenden Winkel eines Prismas auf dem Goniometer bestimmt; die dazu nöthige Aufstellung ist nach Obigem schon geschehen.

Ad 3). Setzt man den Stromkreis wieder auf seine Unterlage und neigt ihn durch passende Belastung so lange, bis man in einem horizontal gestellten Fernrohr (Nivellirinstrument, Kathetometer oder Beobachtungsfernrohr selbst) das vom Spiegel I reflectirte Fadenkreuz mit dem Fadenkreuz selbst zur Deckung gebracht hat; oder bis das Spiegelbild einer mit dem Nivellirfernrohr in gleicher Höhe befindlichen Marke am Fadenkreuz erscheint. Alsdann liest man am Ablesefernrohr den eintretenden Theilstrich der Scala ab. In dieser Lage gibt dann der sub 2) gemessene Winkel direct die Neigung (γ) der magnetischen Axe des Stromkreises an. Für eine andere Ruhelage ergibt sich der jedesmalige Winkel γ aus der betreffenden Scalablesung mit Hilfe des Abstands von Spiegel und Scala.¹⁾

1) Es ist leicht möglich, das Instrument so einzurichten, dass alle diese Justirungen an ihm selbst ausgeführt werden können; da es ja den Hauptbestandtheil eines Goniometers: horizontalen Theilkreis und Beobachtungsfernrohr bereits besitzt.

Es ist wichtig zu wissen, dass diese Justirung, beziehungsweise einzelne Theile derselben, auch auf andere Art durchgeführt werden können. Um z. B. die beiden Spiegelebenen parallel der Schneide zu stellen, kann man einen dritten Hülfs Spiegel und den Horizontalkreis benutzen. Man richtet den dritten Spiegel so, dass seine Normale zur Schneide parallel,

Verfahren beim Beobachten. Der Strom wurde mir von einer Batterie ganz kleiner Grove-Elemente geliefert (30 an der Zahl).

Man stellt zunächst die Schwingungsebene des Instrumentes ungefähr in den Meridian und probirt, ob beim Stromschluss in einer bestimmten Richtung der bewegliche Kreis nach grösseren oder nach kleineren Scalentheilen ausschlägt. Hierauf dreht man die Schwingungsebene um ein grosses Stück — etwa 20° — nach einer Seite, z. B. nach Ost, bis der Ausschlag nach der entgegengesetzten Richtung erfolgt; darauf wird nach Maassgabe der erfolgten Ablenkung zurückgedreht und so fort, bis man das Azimuth, dem der Ausschlag 0 zugehört, in ein Intervall von 10 bis 5 Minuten eingeschlossen hat; die zuletzt beobachtete Ruhelage wird ebenfalls notirt.

Nun erfolgt ein zweiter Satz von Probereinstellungen auf der anderen Seite, also westlich; darauf wird die Nullstellung östlich wiederholt und so weiter, wobei man in der Regel eine allmähliche Verschiebung in der Ruhelage, also eine Veränderung des Winkels γ bemerkt, weshalb auch die einzelnen, auf derselben Seite abgelesenen Azimuthe nicht die gleichen sind. Das Auffinden der einzelnen Azimuthe erfolgt, nachdem die beiden ersten festgesetzt sind, in der Regel mit 3 bis 5 Einstellungen; um die Empfindlichkeit zu

also seine Ebene parallel der Schwingungsebene ist, was daran erkannt wird, dass bei schwingendem Stromkreis das Spiegelbild einer festen Marke sich nicht bewegt. Alsdann richtet man irgend eine Visirlinie (zwei Senkelfäden), so dass sie senkrecht zur Spiegelebene steht und dreht nun das Instrument um genau 90° um die verticale Axe. Sind die beiden Spiegel I und II zur Schneide parallel, so muss jetzt die vorher gerichtete Visirlinie auch auf diesen Spiegeln senkrecht stehen; ist es nicht der Fall, so kann man die Spiegel justiren.

Um den Spiegel II zur mittleren Windungsebene parallel zu stellen, kann man auch des Magnets entrathen. Man hängt den Stromkreis an einem Metallfaden auf, der den Strom zuführt, während ein als Dämpfer in eine Flüssigkeit tauchender Draht die zweite Leitung bildet; geht ein Strom hindurch, so stellt sich die Axe in den Meridian, und nachdem man die Torsion aufgehoben hat, kann man durch Umhängen des Kreises den Spiegel II gerade so collimiren wie bei einem Magnet; womit die Forderung sub 1) erfüllt wird. Ueber einige Auswege, welche die directe Messung des $\alpha\gamma$ ganz umgehen, siehe am Schluss.

vergrössern, kann man die Stromimpulse multipliciren, andererseits dämpfen.

Die weitere Behandlung der Ablesungen erläutert sich am besten an der Hand eines Beispielles. Man hatte durch die vorausgegangene Justirung ermittelt, dass für eine bestimmte Ruhelage, bei welcher die Ablesung am Beobachtungsfernrohr den Scalentheil 82,7 ergab, der Winkel γ die Grösse hatte: $66^{\circ} 36' 24''$.

In der Zeit von $3^h 25'$ bis $4^h 6'$ am 23./7. 90 wurden die dem Ausschlag Null entsprechenden Azimuthe abwechselnd in Ost und West nebst den zugehörigen Ruhelagen in folgender Weise beobachtet:

Azimuth	$177^{\circ} 45'$	$151^{\circ} 45'$	$177^{\circ} 30'$	$152^{\circ} 15'$
Ruhelage	82,4	82,05	81,65	81,6
Azimuth	$177^{\circ} 15'$	$152^{\circ} 15'$	$176^{\circ} 55'$	
Ruhelage	81,5	81,45	81,2	

Um nun für zwei Azimuthe Ost und West denselben Winkel γ zu haben, interpolirt man linear zwischen den Einstellungen auf derselben Seite, z. B. Ost, ein Azimuth, welches dem in der Zwischenzeit westlich beobachteten γ entspricht etc.

Man erhält so durch Interpolation zwischen 1 und 3 einen Werth 2'; aus 2 und 4 einen Werth 3' etc., die dann mit den directen Ablesungen 2 und 3 etc. combinirt werden. Aus obigen Zahlen z. B. erhält man die ersten 3 Columnen der folgenden Tabelle:

Nr.	Ruhelage Scalen- theile	Azimuthe		α	γ	$I^1)$
		Ost	West			
2; 2'	82,05	$177^{\circ} 38'$	$151^{\circ} 45'$	$12^{\circ} 56,5'$	$66^{\circ} 38' 40''$	$66^{\circ} 1' 7''$
3; 3'	81,65	177 30	152 13	12 38,5	81 55	0 51
4; 4'	81,6	177 25	152 15	12 35,0	31 42	0 53
5; 5'	81,5	177 15	152 15	12 30,0	31 17	0 53
6; 6'	81,45	177 12	152 15	12 28,5	31 4	0 47

Aus je zwei Azimuthen ergibt sich nun ein Winkel α ; berechnet man ferner mit Hülfe der Angabe, dass die Scalenableseung 82,7 einem Werthe $\gamma = 66^{\circ} 36' 24''$ entspricht und

1) Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die absoluten Beträge von I durch Eisengehalt des improvisirten Apparates und andere Localeinflüsse gefälscht sind.

dem Scalenabstand (402,8 Scalentheile) den zu jeder einzelnen Ruhelage gehörigen Werth von γ , so erhält man die beiden folgenden Spalten obiger Tabelle.

Je ein Werth von α und γ ergeben dann eine Zahl für die Inclination; aus den sieben mitgetheilten Einstellungen also fünf Werthe der Inclination, deren Grösse in der letzten Spalte erscheint.

Resultate.

Zur weiteren Kennzeichnung des Verfahrens sollen noch einige Beobachtungsreihen mitgetheilt werden, wobei nochmals betont sei, dass die absoluten Werthe durch Local-einflüsse fehlerhaft sind.

Datum: 14. VII. 2 ^h 45'—4 ^h 0'			Datum: 16. VII. 9 ^h 25'—10 ^h 18'		
α	γ	I	α	γ	I
16°16,5'	66°35' 33''	65°43' 36''	16°20'	66°35' 33''	65°43' 16''
16 13,5	66 35 8	43 29	16 8	34 42	43 37
16 5	66 34 17	43 32	15 47	32 35	43 42
16 56,5	66 33 26	43 36	15 44	31 44	43 11
15 54	66 33 1	43 27	15 24	29 37	43 2
	Mittel:	65°43' 32''	15 16	27 55	42 14
				Mittel:	65°43' 10''

Datum: 16. VII. 2 ^h 0'—2 ^h 55'			Datum: 18. VII. 10 ^h —10 ^h 40'		
α	γ	I	α	γ	I
15°54'	66°30' 28''	65°40' 48''	15°28,7'	66°26' 21''	65°41' 18''
15 37,5	28 35	40 36	15 31,2	28 46	41 28
15 35,7	29 14	41 12	15 18,7	26 39	40 34
15 32,5	28 21	40 53	15 21,2	27 5	40 44
15 26	27 30	40 40	15 18,7	26 39	40 34
15 12	26 13	40 48	15 10	25 23	40 9
	Mittel:	65°40' 49''		Mittel:	65°40' 48''

Diese Zahlen zeigen, dass mit dem neuen Verfahren selbst unter ungünstigen Verhältnissen Resultate erzielt werden, die concurriren können mit den besten bisher verwendeten Methoden (Schering's und Wild's geneigter Erd-inductor). Ein grosser Vorzug des Verfahrens dürfte darin liegen, dass man unabhängig wird von einer besonderen Bestimmung des magnetischen Meridians und der Variationen in Declination. Man erhält vielmehr zugleich mit der Inclination

nationsmessung auch eine Festlegung des Meridians. Ein weiterer Vorthail liegt darin, dass man, wie beim Nadelinclinatorium, nur ein einziges Instrument zu justiren und zu beobachten hat; dasselbe kann so construirt werden, dass man auch zu den einzelnen Justirungen keinen weiteren Hilfsapparat benöthigt.

Man wird finden, dass die Genauigkeit des Endresultates zum grossen Theil abhängig ist von der Exactheit, mit der die Justirung, insbesondere die Bestimmung des Winkels γ möglich ist. Aus der gegebenen Beschreibung dieser Justirmethoden dürfte aber auch hervorgehen, dass dieselben in allen ihren Theilen mit derjenigen Sicherheit durchgeführt werden können, deren die Messung von Winkeln mit Hülfe eines Theilkreises oder mit Spiegel und Scala überhaupt fähig ist.

Da nun diese Justirung vor der eigentlichen Beobachtung und unabhängig von derselben vorgenommen wird, so kann ihr ein hohes Maass von Zeit und Sorgfalt gewidmet werden, und es lässt sich so erreichen, dass sie in Bezug auf Genauigkeit übereinstimmt mit der Empfindlichkeit, die in den Schlussbeobachtungen zu Tage tritt.

Ich glaube daher, dass der im Vorstehenden beschriebene neue Weg zur Bestimmung der Inclination einige Beachtung verdient und dass es sich sehr wohl lohnen würde, das Verfahren mit Hülfe eines zweckmässig gebauten Apparates weiter zu studiren und auszuarbeiten.

Schluss.

Da ich die beschriebene Methode nicht als etwas vollständig Fertiges, sondern blos als einen Vorschlag, als eine Studie betrachte, deren weitere Ausarbeitung anderen oder wenigstens einer gelegeneren Zeit überlassen sein möge, so habe ich auch von einer ausführlicheren Discussion derselben abgesehen und möchte nur anhangsweise einige Gesichtspunkte nach dieser Richtung hin entwickeln.

Betrachtet man in der Formel:

$$x = \operatorname{tg} I = \operatorname{tg} \gamma \cdot \cos \alpha$$

den Winkel γ als vollständig bestimmt, so ergibt die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{d\alpha} = -\operatorname{tg} \gamma \cdot \sin \alpha;$$

dass die Bestimmung von x mit Hülfe von α um so genauer wird, je kleiner α ist, je mehr sich also γ dem wahren Werthe der Inclination nähert, wie man auch von vornherein einsieht.

Man könnte auf Grund dieser Verhältnisse glauben, dass es besser sei, den Winkel α überhaupt nahezu gleich Null zu machen, d. h. blos im Meridian zu beobachten und nur γ solange zu ändern, bis es mit I übereinstimmt, d. h. die schwingende Windungsfläche solange durch zugefügte Belastungen zu neigen, bis ihre Axe genau mit der Inclination übereinstimmt, alsdann wird auch der Ausschlag Null beobachtet.

Ich halte dies Verfahren aber nicht für vortheilhaft; denn abgesehen davon, dass dies eine besondere Meridianbestimmung voraussetzt, wird man doch über die Grösse der möglicherweise vorhandenen Abweichung vom Meridian Aufschluss suchen müssen und zu diesem Zwecke um die verticale Axe drehen.

Auch lassen sich die einzelnen Veränderungen von γ nicht mit derjenigen Schärfe bestimmen, mit der man die zugehörigen α beobachten kann.

Um dies zu übersehen betrachten wir in der Formel:

$$\operatorname{tg} I = \operatorname{tg} \gamma \cdot \cos \alpha$$

die Inclination I als constant; dann liefert eine Differentiation die Gleichung:

$$0 = \frac{\cos \alpha}{\cos^3 \gamma} d\gamma - \operatorname{tg} \gamma \sin \alpha d\alpha,$$

$$\begin{aligned} \text{also: } \frac{d\gamma}{d\alpha} &= \sin \gamma \cos \gamma \operatorname{tg} \alpha \\ &= \sin^3 \gamma \cdot \sin \alpha \operatorname{ctg} I \end{aligned}$$

und wenn man γ durch I und α ausdrückt:

$$\frac{d\gamma}{d\alpha} = \sin \alpha \operatorname{ctg} I \frac{\operatorname{tg}^3 \gamma}{1 + \operatorname{tg}^2 \gamma},$$

$$\frac{d\alpha}{d\gamma} = (1 + \operatorname{ctg}^2 \gamma) \frac{\operatorname{tg} I}{\sin \alpha};$$

da $\operatorname{ctg}^2 \gamma = \cos \alpha \operatorname{ctg} I$, so erhält man:

$$\frac{d\alpha}{d\gamma} = \frac{\operatorname{tg} I}{\sin \alpha} (1 + \cos^2 \alpha \operatorname{ctg} I).$$

Da nun die Tangente der Inclination bei uns nahezu $= 2$ ist, so bleibt $d\alpha$ stets grösser als das zugehörige $d\gamma$ und selbst für den extremen Werth $\alpha = 90^\circ$ ergibt sich noch $d\alpha$ nahe $= 2 \cdot d\gamma$.

Es zeigt diese Gleichung, dass kleine Veränderungen, die im Winkel γ vorkommen und die sich etwa während der Messung der Beobachtung entziehen, sofort bemerkbar werden durch eine selbst im ungünstigsten Falle noch doppelt so grosse Aenderung in α . Man kann also durch wiederholte Einstellung auf α die unmerklichen Aenderungen in γ eliminiren.

Bringt man aber willkürlich messbare Veränderungen in γ hervor und bestimmt für die neue Neigung $(\gamma + \delta)$ den zugehörigen Einstellungswinkel α_1 , so kann man diese zweite Beobachtung mit der ersten (γ, α) combiniren und es ergibt sich so eine *Abänderung des Verfahrens*, bei der die directe Messung des Winkel γ ganz umgangen und durch die Beobachtung seiner Veränderung δ ersetzt wird.

Man erhält nämlich aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} I &= \operatorname{tg} \gamma \cos \alpha = \operatorname{tg} (\gamma + \delta) \cos \alpha_1 \\ &= \frac{\operatorname{tg} \gamma + \operatorname{tg} \delta}{1 - \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tg} \delta} \cos \alpha_1, \end{aligned}$$

die weitere:

$$\operatorname{tg}^2 \gamma + \operatorname{tg} \gamma \cdot \frac{\cos \alpha_1 - \cos \alpha}{\operatorname{tg} \delta \cos \alpha} = \frac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha},$$

woraus:

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \delta \left(1 - \frac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \operatorname{ctg}^2 \delta \left(1 - \frac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha} \right)^2 + \frac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha}}.$$

Man kann also γ aus δ , α und α_1 berechnen und aus diesem Werthe die Inclination bestimmen.

Um die directe Bestimmung des Winkels γ zu umgehen, kann man endlich einen zweiten Weg einschlagen, der sich mit derselben Anordnung des Apparates durchführen lässt, aber nicht mehr auf eine Nullmethode führt, sondern die Beobachtung von Ablenkungswinkeln nöthig macht.¹⁾

1) Eine diesbezügliche Andeutung findet sich bereits in einer früheren Abhandlung: C. L. Weber, Wied. Ann. 35. p. 816. 1888 und ein darauf gegründetes selbständiges Verfahren: Tageblatt der 61. Naturforscher-Versammlung zu Köln, 1888. p. 14. unter IV.

Hat man nämlich östlich und westlich vom Meridian beobachtet und damit die Grösse α und die Lage des Meridians bestimmt, so kann man die Neigung γ finden, indem man in der nun bekannten Ost-Westebene die beim Schliessen des Stromes in zwei verschiedenen Richtungen auftretenden Ablenkungen ermittelt.

In dieser Lage (Schwingungsebene Ost-West) entstehen beim Stromschluss zwei Drehmomente: von Seite der Verticalintensität und von Seiten der Schwere. Erstere sucht die Axe vertical zu stellen und dreht so lange, bis das von der Schwere ausgeübte Moment ihr Gleichgewicht hält. Ist in der Ruhelage die Neigung der Axe des Stromkreises gegen

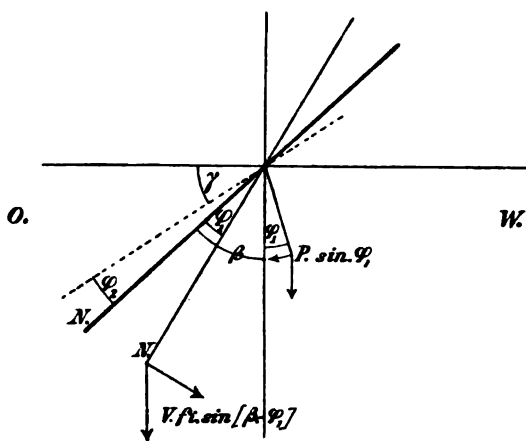


Fig. 4.

die Verticale $= \beta = 90 - \gamma$, während der Schwerpunkt genau vertical unter der Drehaxe liegt, so gilt für eine Ablenkung φ_1 , die durch Stromschluss in einer bestimmten Richtung hervorgebracht wird, die Gleichung:

$$V.f.i.\sin(\beta - \varphi_1) = P.\sin\varphi_1;$$

schliesst man den Strom in umgekehrter Richtung, so ergibt sich ein Ausschlag φ_2 nach der entgegengesetzten Seite, sodass:

$$V.f.i.\sin(\beta + \varphi_2) = P.\sin\varphi_2,$$

worin P die Masse des beweglichen Theiles multiplicirt mit

dem Abstand zwischen Schwerpunkt und Drehaxe. Aus beiden Gleichungen erhält man:

$$\frac{\sin(\beta - \varphi_1)}{\sin(\beta + \varphi_2)} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2}$$

oder: $\sin \beta \operatorname{ctg} \varphi_1 - \cos \beta = \sin \beta \operatorname{ctg} \varphi_2 + \cos \beta$

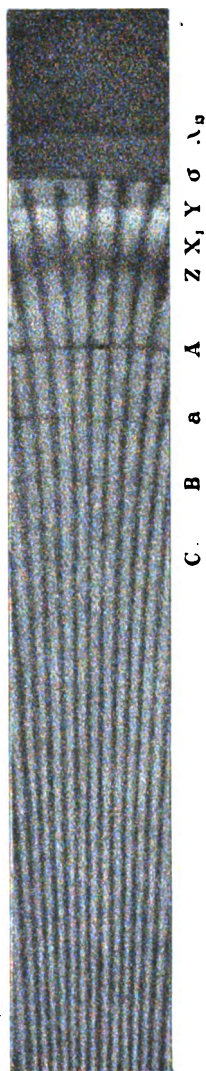
oder: $\operatorname{tg} \beta \cdot (\operatorname{ctg} \varphi_1 - \operatorname{ctg} \varphi_2) = 2,$

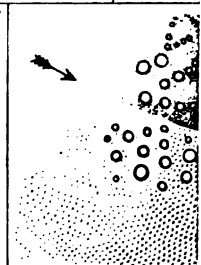
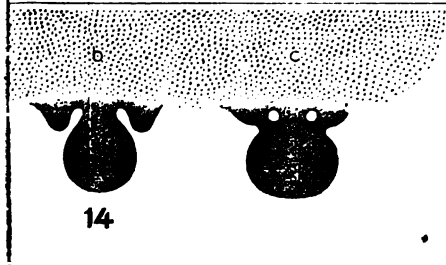
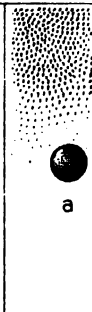
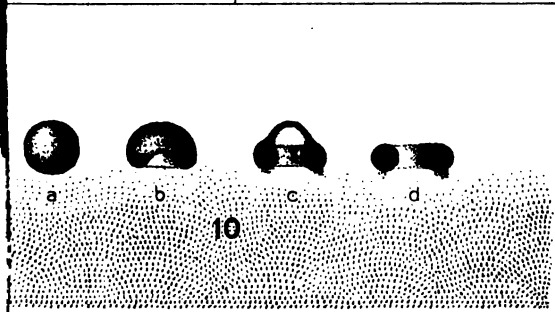
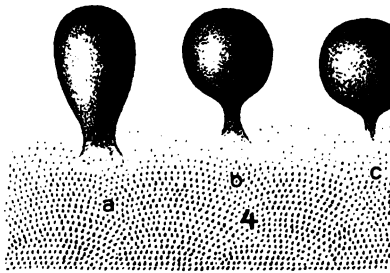
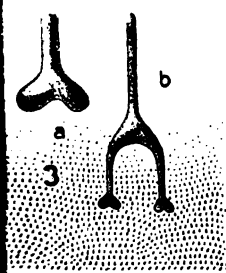
also: $\operatorname{tg} \beta = \frac{2}{\operatorname{ctg} \varphi_1 - \operatorname{ctg} \varphi_2} = 2 \frac{\sin \varphi_1 \sin \varphi_2}{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)} = \operatorname{ctg} \gamma,$

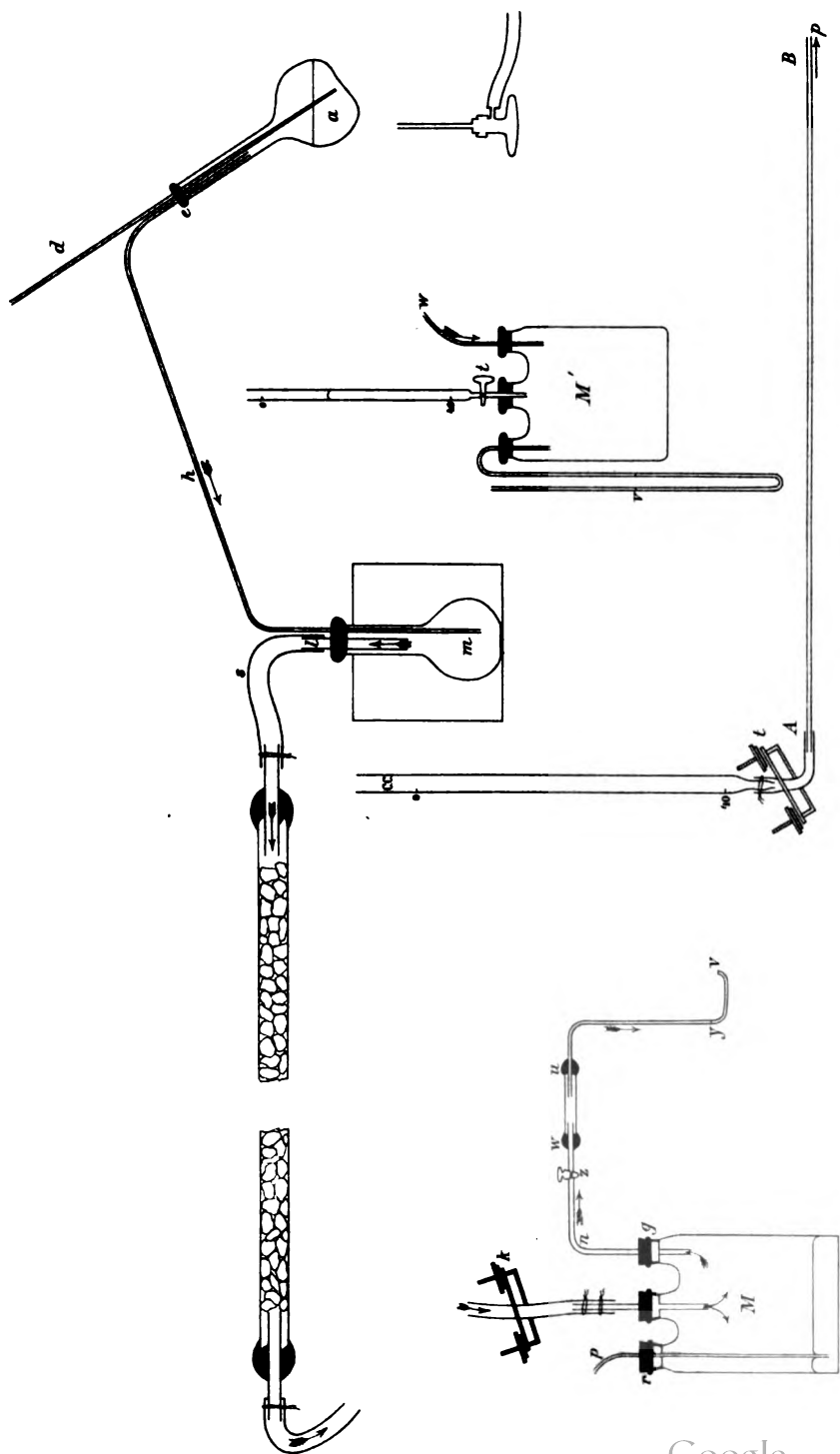
sodass also γ aus den beiden Ablenkungen φ_1 und φ_2 ermittelt werden kann.

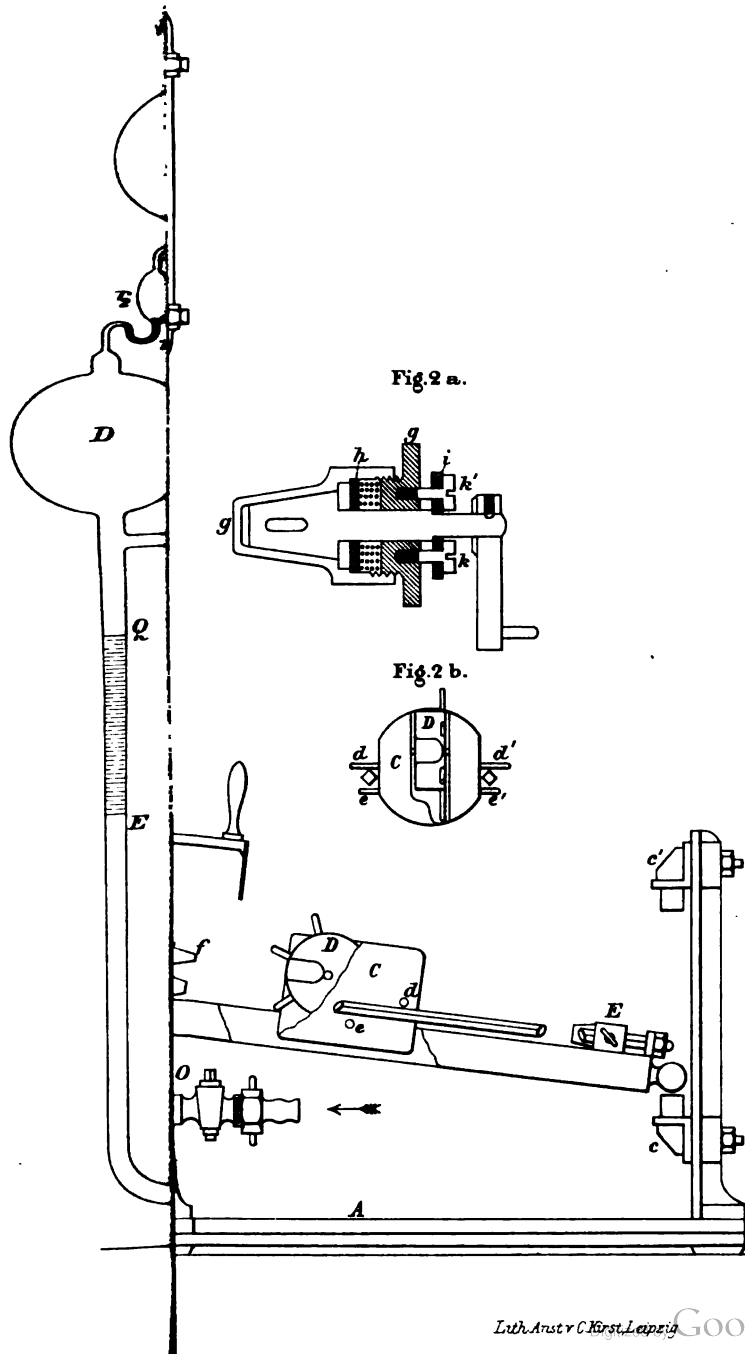
Obgleich von diesen indirecten Bestimmungen von γ nicht die Genauigkeit erwartet werden kann, wie von einer directen Ausmessung, so sind sie doch als Controllen von Werth, zumal da sie sich mit dem für die vorgeschlagene Methode adjustirten Instrument ohne weiteres ausführen lassen.

München, Februar 1891.









Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschienen:

Nachtrag zu **G. Kirchhoff's** **Gesammelten Abhandlungen**

herausgegeben von

Dr. Ludwig Boltzmann,

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

8°. VIII, 137 Seiten mit einer lithogr. Tafel.

Preis M. 3.60.

Inhalt: Über die Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität von G. Kirchhoff und G. Hanseemann. 1881. — Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Voigt „zur Theorie des leuchtenden Punkts“. 1882. — Zur Theorie der Lichtstrahlen. 1882. — Über die elektrischen Strömungen in einem Kreiscylinder. 1883. — Über die Diffusion von Gasen durch eine poröse Wand von G. Hanseemann. 1884. — Zur Theorie der Diffusion von Gasen durch eine poröse Wand. 1884. — Ueber die Formänderung, die ein fester elastischer Körper erfährt, wenn er magnetisch oder dielektrisch polarisiert wird. 1884. — Über einige Anwendungen der Theorie der Formänderung, welche ein Körper erfährt, wenn er magnetisch oder dielektrisch polarisiert wird. 1884. — Zur Theorie der Gleichgewichtsverteilung der Elektrizität auf zwei leitenden Kugeln. 1885.

Lichtelektrische Apparate

nach **Elster u. Geitel** (Wied. Ann. 41, Pag. 161 u. 166) fertigt

Louis Müller-Unkel, Glastechniker,
Braunschweig.

Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschienen:

Einleitung in die **theoretische Physik.**

Von **Viktor von Lang**,

Professor der Physik an der Universität Wien.

Zweite umgestaltete und vermehrte Auflage. Mit 126 Holzsichten.

gr. 8. geh. Preis 20 Mark.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Das im vorigen Heft auf besonderem Prospekt angekündigte Werk:

Vorlesungen über Maxwells Theorie
der
Elektricität und des Lichtes

von

Dr. Ludwig Boltzmann,

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

I. THEIL.

**Ableitung der Grundgleichungen für ruhende,
homogene, isotrope Körper.**

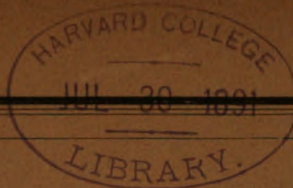
XII, 140 Seiten 8° mit vielen Textfiguren und einer
lithographischen Tafel.

Preis 5 Mark

ist erschienen.

✻ In allen Buchhandlungen vorrätig. ✻

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



1891.

№ 8.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLIII. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDSIEBZIGSTEN BANDES
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Geschlossen am 1. Juli 1891.

I n h a l t.

	Seite
I. Th. Des Coudres. Ueber thermoelectrische Eigenschaften des Quecksilbers und der sehr verdünnten Amalgame . . .	673
II. J. Rosenthal. Ueber die electriche Leitfähigkeit fester Electrolyte bei verschiedenen Temperaturen	700
III. P. Bachmetjew. Ueber den Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens und Nickels	723
IV. O. Knoblauch. Absorptions-Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen	738
V. W. Böhlendorff. Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. B. Walter: „Ueber den Nachweis des Zerfalles von Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionerscheinungen“	784
VI. H. Ebert. Einfluss der Helligkeitsvertheilung in den Spectral- linien auf die Interferenzerscheinungen	790
VII. P. v. Bjerkén. Untersuchung der durch Druck und Zug hervorgerufenen Doppelbrechung bei Kautschuk und Leimgallerten	808
VIII. P. v. Bjerkén. Ueber die Analogie zwischen Kautschuk und Leimgallerten in Bezug auf Elasticität und Wärme	817
IX. W. Voigt. Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der thermischen Dilatation fester Körper, speciell der Kry- stalle	831
X. R. Lamprecht. Ueber die Gleichungen der electromag- netischen Kraft	835
XI. K. Hartwig. Ueber die moleculare Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen, sowie der Oxalsäure in Aethylalkohol . .	839

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf des erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.



1891.

ANNALEN

№ 8.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIII.

**I. Ueber thermoelectrische Eigenschaften des
Quecksilbers und der sehr verdünnten Amalgame;
von Th. Des Coudres.**

Erste Mittheilung.

Unsere Anschauungen über die Natur der Vorgänge im Dielectricum, die Ausbreitung der electricischen und magnetischen Energien und ihre gegenseitige Umsetzung haben in neuester Zeit auf Grund bahnbrechender Experimentaluntersuchungen wesentliche Aenderungen und Bereicherungen erfahren. Grosse Fortschritte hat auch gemacht die Theorie derjenigen electricischen Vorgänge im Leiter zweiter Classe, bei welchen electricische Quanta zugleich mit bestimmten stofflichen Mengen den Ort wechseln. Verhältnissmässig sehr unbestimmt und unsicher erscheinen dem gegenüber zur Zeit noch die Vorstellungen über die electricischen Vorgänge im Innern der Metalle.

Nach den bisherigen Erfahrungen sind die electricischen Eigenschaften eines inneren Punktes bei isotropen metallischen Leitern durch zwei Constanten oder vielmehr durch zwei Temperaturfunctionen charakterisierbar. Die eine ist das sogenannte specifische Leitungsvermögen (beziehungsweise die Abklingungsconstante der neueren Theorie). Durch diese Constante wird die nicht umkehrbare Verwandlung electricischer Energie in Joule'sche Wärme geregelt. Die andere Temperaturfunction bestimmt die in gewisser Weise reversibelen Umsetzungen von electricischer Energie und Wärme, welche wir unter dem Namen thermoelectrische Erscheinungen zusammenfassen. Beide Temperaturfunctionen ändern sich bekanntlich nicht nur von Metall zu Metall mit

dessen chemischer Natur, sondern sie erweisen sich auch in sehr erheblichem Maasse abhängig von der jeweiligen mechanischen Beschaffenheit des einzelnen Metallstückes und den dieselben bedingenden physikalischen Umständen. Ueber die Gesetzmässigkeiten bei den genannten Abhängigkeitsverhältnissen liegen genauere quantitative und theoretisch verwerthbare Resultate kaum vor. Mit festen Metallen erscheinen solche zur Zeit überhaupt noch nicht erzielbar, da wir nicht im Stande sind verschiedene Proben desselben festen Metalles in einem bestimmt definirbaren homogenen und isotropen Zustande herzustellen und darin zu erhalten. Aber auch an Metallen im flüssigen Zustande sind bislang Experimente über Leitungsvermögen und thermoelectrisches Verhalten weder von genügend principiellen Gesichtspunkten aus noch mit genügend feinen Messinstrumenten angestellt worden.

Die in vorliegender Arbeit gegebenen kleinen Beiträge sollen sich zunächst auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Quecksilbers und der hinreichend verdünnten Lösungen fremder Metalle im Quecksilber beschränken. Für den Gang der Experimente dienten als Führung die drei ersten Theile von Sir William Thomson's Untersuchungen über die electrodynamischen Eigenschaften der Metalle.¹⁾ Diese drei Abschnitte behandeln 1) Die electriche Fortführung der Wärme; 2) die thermoelectrischen Umkehrungen; 3) die Wirkung von mechanischer Spannung und von Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften der Metalle.

Der Thomsoneffect im Quecksilber ist bereits von Haga²⁾ nachgewiesen und gemessen worden. Zu einer Wiederholung des Haga'schen Experimentes wurde Verfasser veranlasst durch einen gütigen Hinweis des Herrn Geheimrath Wiedemann, dass die von Haga gewählte Versuchsanordnung nicht in jeder Beziehung einwurfsfrei erscheine. Das positive Resultat Haga's fand jedoch volle Bestätigung.

Was weiter die Uebertragung der Thomson'schen Versuche an gespannten Drähten auf flüssige Metalle angeht, so ist die einzige Spannung, welche im Innern einer Flüssig-

1) W. Thomson, Papers 2. p. 189. 1884; Phil. Trans. 146. p. 649—751. 1856.

2) Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

keit dauernd (statisch) bestehen kann, der hydrostatische Druck. Schon in Schliessungskreistheilen aus reinem Quecksilber liessen sich in der That durch Compression thermoelectromotorische Kräfte hervorrufen.

Eine Aenderung der thermoelectrischen Stellung des Quecksilbers durch magnetische Kräfte haben die bisherigen Versuche dagegen nicht erkennen lassen.

Vor Ausdehnung der Experimente auf verdünnte Amalgame mit besonderer Berücksichtigung der dort zu erwartenden thermoelectrisch neutralen Punkte erwies sich eine Hilfsuntersuchung über die Ausbreitung fremder Metalle in Quecksilber¹⁾ als wünschenswerth.

Die theoretische Verknüpfung der im Folgenden mitgetheilten Thatsachen mag erst nach vollständigem Abschlusse der Experimente im Zusammenhange dargelegt werden.

I. Wiederholung des Haga'schen Versuches über den Thomseffect beim Quecksilber.

Haga erhitzte ein mit den Schenkeln nach abwärts gerichtetes U-Rohr voll Quecksilber im oberen Theile, während die unteren Enden gekühlt wurden und untersuchte die Verschiebung des Temperaturgefälles an den Uebergangsstellen von Kalt und Warm, wenn ein galvanischer Strom durch das Quecksilber geschickt wurde. In der ganzen Versuchsanordnung, in den Dimensionen des Apparates, in der Construction, Isolirung und Einführung der Eisen-Neusilber-elemente für die Temperaturbestimmung wurde sich eng an die Haga'sche Arbeit²⁾ angeschlossen. Auch für die benutzten Stromstärken und für die Wahl der Galvanometerempfindlichkeit waren Haga's Angaben maassgebend. Auf sie kann darum in allen diesen Punkten verwiesen werden. Nur statt der einfachen Uförmigen Glasröhre für das Quecksilber waren 7 mm weite Röhren der aus Fig. 1 ersichtlichen Form und Grösse gesetzt worden. *a* und *b* sind die Oeffnungen für die Thermo-nadeln. 1 bis 6 sind eingeschmolzene Platinelectroden. Von ihnen führten in Kautschukschläuche

1) Verh. der 63. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte II. Theil p. 54. Leipzig 1891. Beibl. 15. p. 331. 1891.

2) Haga, l. c.

eingeschlossene Kupferdrähte zu einer Commutations- und Umschaltvorrichtung, welche je zwei beliebige der sechs Electroden mit den Polen einer Batterie zu verbinden gestattet.

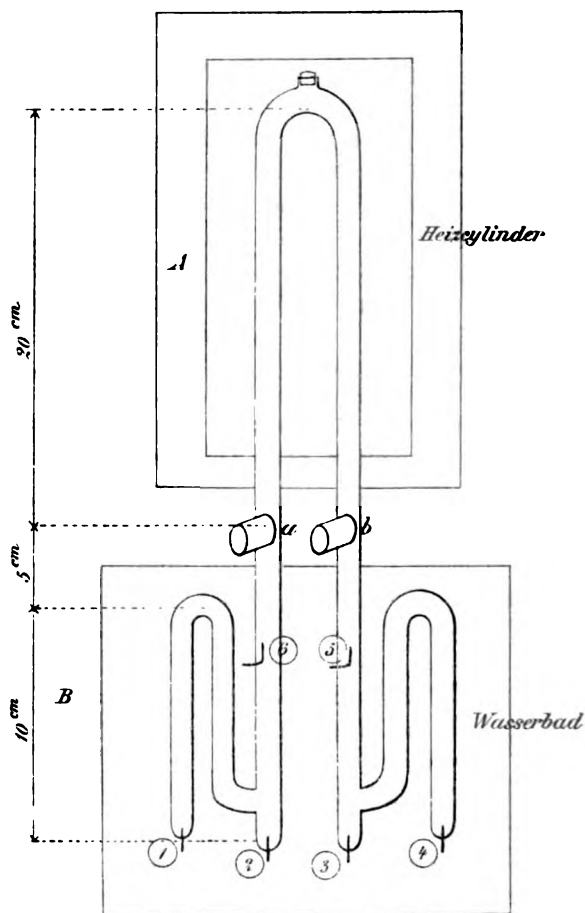


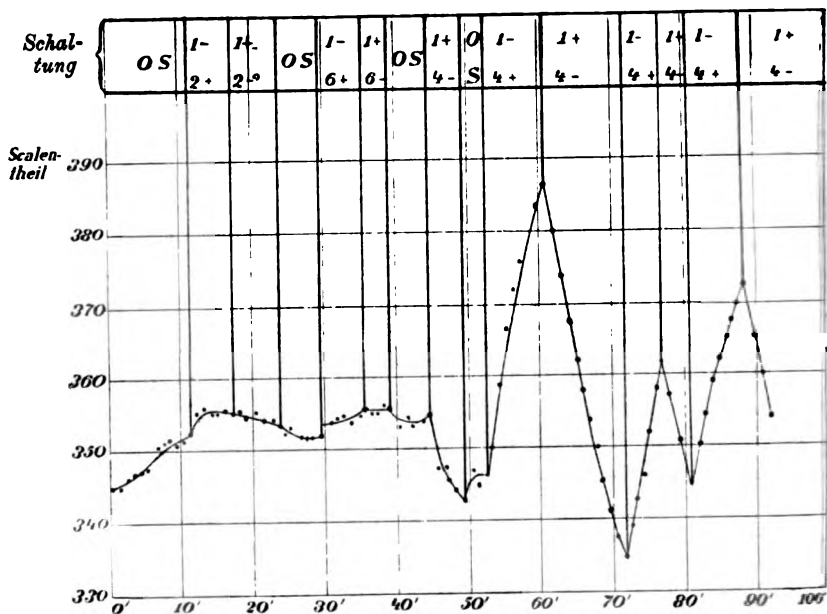
Fig. 1.

Es sollte nämlich geprüft werden, ob bei der von Haga gewählten Versuchsanordnung nicht die an den Electroden auftretenden Peltiereffecte von merklichem Einflusse auf die Temperaturdifferenzen in den Punkten *a* und *b* gewesen waren. Denken wir zum Beispiel einen Strom bei 5 ein- und bei 6 austreten, so wird die bei 6 entwickelte Peltierwärme

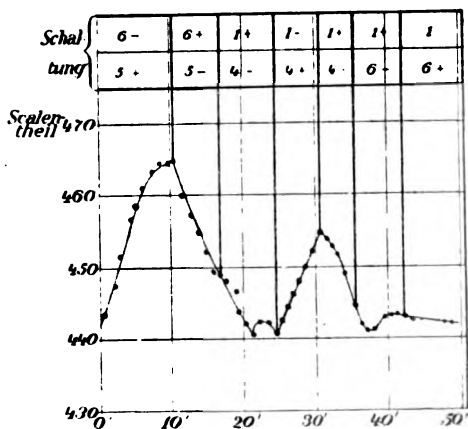
Platin Quecksilber sich durch Leitung nach *a* hin verbreiten, es wird ausserdem erwärmtes Quecksilber von 6 nach *a* aufsteigen, es wird endlich die Wärmeausdehnung des Quecksilbers bei 6 und die entsprechende Zusammenziehung bei 5 eine Verschiebung der gesammten Quecksilbersäule in dem U-Rohre von 6 nach 5 hin verursachen. Letzterer Vorgang würde das im Quecksilber negative Thomson'sche Phänomen vorübergehend zu gross erscheinen lassen, während die anderen beiden Störungen die vom Thomson'schen Phänomen hervorgebrachten Temperaturveränderungen in *a* und *b* verkleinern müssten. Wie schon oben erwähnt, fand aber Haga's Resultat seine volle Bestätigung.

Mehrere längere Versuchsreihen sind in der Weise durchgeführt worden, dass sich der Heizmantel *A* und das Kühlgefäss *B* (Fig. 1) bald auf derselben, bald auf verschiedener Temperatur befanden, während galvanische Ströme von verschiedener Stärke zwischen zwei beliebigen der sechs Electroden 1 bis 6 circulirten. Es zeigte sich immer, dass die vom Thomseffect herrührenden Temperaturänderungen an den Punkten *a* und *b* jedenfalls nur um weniger als 3 Proc. etwa von den Wärmevorgängen an den Electroden beeinflusst werden konnten. Auch der absolute Werth des Effectes stimmte der Grössenordnung nach mit den von Haga angegebenen Zahlen. Auf einen genaueren Vergleich musste verzichtet werden. Der Apparat war zu absoluten Messungen noch weniger geeignet als der von Haga wegen der Schwierigkeit die Stellung der Ansätze *a* und *b* zwischen der Heiz- und der Kühlvorrichtung zu verändern. Es sei darum auch abgesehen von Zahlentabellen über die Versuchsergebnisse. Die Art und Weise des Verlaufes der Experimente kann aus den folgenden beiden Diagrammen entnommen werden. Die Abscissen sind Minuten, die Ordinaten bedeuten Millimeter Spiegelgalvanometerausschlag, das heisst der im betreffenden Zeitpunkte zwischen *a* und *b* herrschenden Temperaturdifferenz proportionale Grössen. Die Symbole in der Zeile „Schaltung“ geben an, welche der Electroden 1 bis 6 jeweilig mit dem positiven, welche mit dem negativen Pole der Batterie verbunden war. O. S. bedeutet „ohne Strom“.

Versuchsdatum 6. Februar 1889.
Galvanometerempfindlichkeit 2,0.



Versuchsdatum 8. Februar 1889.
Galvanometerempfindlichkeit 1,7.



II. Ueber die Abhängigkeit der thermoelectrischen Stellung des Quecksilbers vom hydrostatischen Drucke.

Behufs Herstellung eines Thermoelementes aus comprimtem und nicht comprimtem Quecksilber können in isolirenden Gefässen (Glasröhren) eingeschlossene und unter verschiedenen hydrostatischen Drucken stehende Quecksilbermengen auf verschiedene Weisen leitend verbunden werden. Zunächst durch ein Zwischenstück aus einem festen Metall, z. B. durch eingeschmolzene Platindrähte. Sodann in der Weise, dass die Differenz des hydrostatischen Druckes in einer und derselben zusammenhängenden Quecksilbermenge durch deren eigenes Gewicht erzeugt wird. Endlich ist die leitende Verbindung zweier unter verschiedenem Drucke stehender Quecksilbermengen des Schliessungskreises durch eine feine Oeffnung in der trennenden Glaswand oder durch ein Capillarrohr ohne Dazwischenkunft eines zweiten Metalls herstellbar. Die Druckdifferenz muss in letzterem Falle durch eine continuirlich wirkende Vorrichtung constant erhalten werden entgegen der einen Ausgleich der Drucke anstrebenden Strömung durch die Oeffnung.

Experimente nach der zuletzt angegebenen Methode, bei welcher hydrodynamischer Druck und innere Reibung eine Rolle spielen, können nur nach vorheriger Erledigung der beiden rein statischen Methoden zu eindeutigen Resultaten führen. Die Versuchsanordnung mit eingeschmolzenen Electroden ist natürlich die bequemste zur praktischen Ausführung von Messungen. Die ersten Versuche zum Auffinden der Erscheinung wurden auf diese Weise angestellt¹⁾ und auch für die abschliessende Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und thermoelectrischer Stellung des Quecksilbers in möglichst weiten Grenzen (Drucke bis 200 Atmosphären, Temperaturen bis in die Nähe des Siedepunktes) ist ein Apparat mit eingeschmolzenen Platindrähten construirt worden. Es erschien jedoch immerhin möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass die Einschaltung eines zweiten Metalls in den thermoelectrisch wirksamen Theil des Stromkreises bei der Kleinheit der überhaupt auftretenden electromoto-

1) Verh. d. physik. Ges. zu Berlin 9. p. 18. 1890.

rischen Kräfte Anlass zu Einwänden geben könnte. Würde etwa z. B. die Löslichkeit des Platins im Quecksilber stark vom Drucke abhängig sein, wie sie es in der That von der Temperatur ist¹⁾, und würde sich das gelöste Platin, wenn auch nur spurenweise, infolge der Capillarwirkungen rasch entlang der Oberfläche des reinen Quecksilbers ausbreiten, dann vermöchten Druckänderungen im Quecksilber die Entstehung thermoelectrischer Ströme völlig nebensächlicher Natur hervorzurufen. Jegliche derartige Einwände konnten beseitigt werden durch Versuche nach der oben an zweiter Stelle angegebenen Methode und Vergleich mit den für das entsprechende Druck- und Temperaturintervall bei Anwendung von Platinelectroden erhaltenen Zahlen.

1) Der Apparat mit communicirenden Röhren.

Das Princip des Apparates ist aus der nebenstehenden schematischen Skizze Fig. 2 ersichtlich, in welcher der Einfachheit halber nur zwei Elemente I und II angenommen sind. Die stark schraffirten Theile bedeuten Quecksilber, das in Glasröhren beziehungsweise dickwandige Kautschukschläuche eingeschlossen ist. Die verticalen Rohre *a* und *f* werden von aussen mit Wasser gekühlt; die Rohre *c* mit Dampf erhitzt. Die gekühlten Rohre *f* sollen, auch wenn die *c* erwärmt werden, eine bei *u* und *t* nahezu gleiche Temperatur gewährleisten. Der Glashahn *h* ist während der Versuche geschlossen und die directe leitende Verbindung von *i*₁ und *i*₂ aufgehoben. Zeitweiliges Oeffnen des Hahnes *h* zwischen je zwei Versuchen bewirkt Circulation des Quecksilbers im thermoelectrisch wirksamen Theile des Schliessungskreises. Der Contact der beiden Quecksilberpole *p* und *q* mit den Galvanometerdrähten geschieht unter Vermittelung eingeschmolzener Platindrähte in einem grossen Wasserbade *L*. Etwa an diesen Contactstellen oder auch im Galvanometer vorhandene electromotorische Kräfte gestattet der aus Glasröhren und vier Glashähnen gebildete Commutator *M* von den im Quecksilber auftretenden electromotorischen Kräften zu trennen. Fig. 2, zeigt den Commutator in der bei den messenden Versuchen benutzten Ausführung. Die Verwendung einer

¹⁾ Braun, Berl. Ber. 18. p. 292. 1885.

Spur Fett an den Glashahnschliffen, gab zu nachweisbaren electromotorischen Kräften keine Veranlassung.

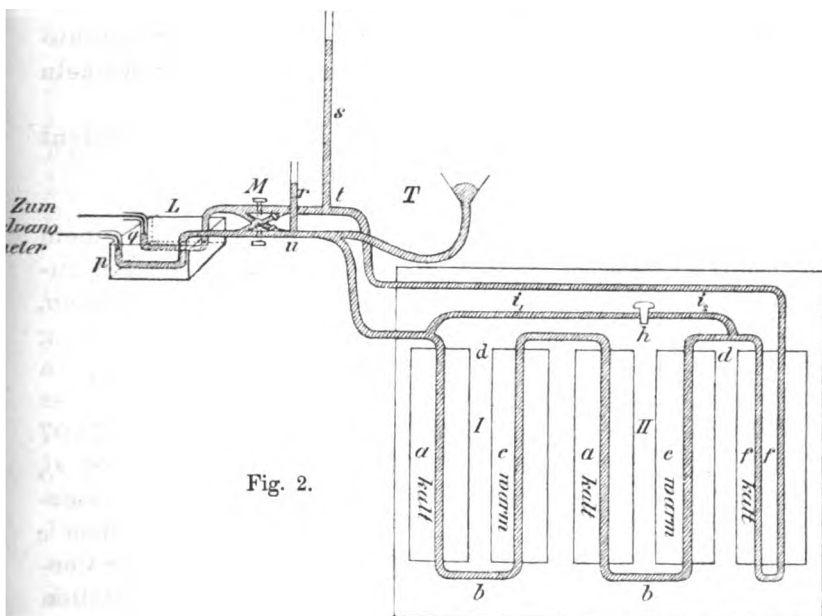


Fig. 2.

Soll der Apparat nicht nur zur qualitativen Demonstration der Thermoströme dienen, welche in den warmen Theilen von Stellen niederen zu Stellen höheren hydrostatischen Druckes fließen, sondern soll er auch quantitative Messungen in absolutem Maasse gestatten, dann erscheint es für den ersten Augenblick nothwendig, Gestalt und Dimensionen der Elemente (a, b, c, d) ermitteln zu können. Ebenso die Temperatur jedes einzelnen Rohrtheiles und seine Neigung gegen die Verticale. Zu dem Ende müssten die Elemente (a, b, c, d) in der Ausführung nach Art der Vorrich-

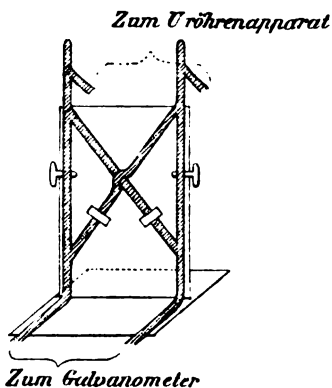


Fig. 2b.

tungen construirt werden, mit welchen man den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers nach der Dulong-Petit'schen Methode bestimmt hat. Thatsächlich war jedoch die Kenntniss der genannten Data durch die Messung der Niveaudifferenz des Quecksilbers in den verticalen offenen Schenkeln r und s mit dem Kathetometer völlig zu umgehen.

Der für unsere Versuche charakteristische Coëfficient kann durch folgende Gleichung defintirt werden:

$$(1) \quad E = c(p_2 - p_1)(t_2 - t_1).$$

E bedeutet die thermoelectromotorische Kraft in einem Schliessungskreise, der nur aus zwei Quecksilbermengen zusammengesetzt ist, welche unter den Drucken p_1 und p_2 stehen, wenn die Temperaturen der Löthstellen t_2 und t_1 sind. E mag

in Mikrovolt, p_1, p_2 in Megadynen (für Leipzig ist eine Megadyne gleich 74,97 cm Quecksilber bei 0°) t_1, t_2 in Celsiusgraden ausgedrückt sein. Die Grösse c wird nach Analogie der Verhältnisse bei festen Metallen im allgemeinen als Funktion des mittleren Druckes $\frac{1}{2}(p_1 + p_2)$ und der mittleren Temperatur $\frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ darstellbar sein.

In dem mit Quecksilber beschickten U-Rohre Fig. 3 sei der rechte Schenkel in seinem unteren Theile wärmer als der linke; oberhalb der Punkte u und v dagegen herrsche in beiden Schenkeln die Zimmertemperatur t_1 . Zwei Längenelemente s_1 und s_2 in den beiden

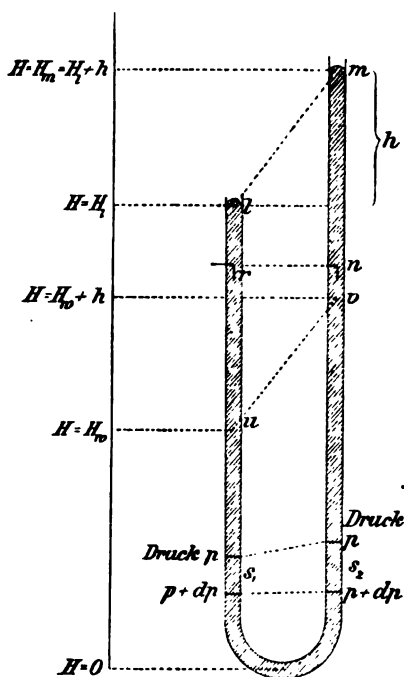


Fig. 3.

Schenkeln mögen einander in der Weise entsprechen, dass ihre oberen, beziehungsweise unteren Enden unter den gleichen hydrostatischen Drucken p resp. $p + dp$ stehen. Die

Elemente liefern dann für die Potentialdifferenzen an den Polen l und m folgenden Beitrag:

$$(2) \quad dE = c \cdot dp(t_2 - t_1) = c \cdot \frac{dH(1 - \alpha t_1)}{74,97} (t_2 - t_1).$$

dH ist der Verticalabstand der beiden Enden des Elementes s_1 in Centimetern; dp die Druckdifferenz an diesen beiden Enden; α der Wärmeausdehnungscoëfficient des Quecksilbers. Die gesammte Potentialdifferenz an den beiden freien Quecksilberoberflächen beträgt demnach:

$$(3) \quad E = \frac{1}{74,97} \int_{H=0}^{H=H_1} c \cdot dH \cdot (1 - \alpha t_1) (t_2 - t_1).$$

Genau dieselbe electromotorische Kraft wird aber auch stromerzeugend wirksam, wenn statt der „correspondirenden“ Punkte l und m zwei beliebige Punkte r und n metallisch leitend verbunden werden. Nur müssen r und n höher liegen als diejenigen beiden einander entsprechenden Höhen gleichen Druckes H_0 und $H_0 + h$, oberhalb deren im übrigen Theile der beiden Quecksilberschenkel $t_2 = t_1 = t_h =$ der Temperatur des den Schluss zwischen r und n bildenden festen Metalles ist. In der Formel (3) kann zunächst der Factor $(1 - \alpha t_1)$ vor das Integralzeichen gesetzt werden. Der Ausdehnungscoëfficient α ist nämlich äusserst klein (0,0,1815) und t_1 schwankte bei den Versuchen ohnehin nur an den Enden der verticalen Schenkel α um mehr als einige Grade. Aber auch der Coëfficient c kann bei der Integration als constant betrachtet werden. Zunächst zeigen weiter unten p. 691 mitgetheilte Messungen, dass c in dem bei den Experimenten mit dem U-Röhrenapparate vorkommenden Druckintervalle vom Drucke nicht nachweisbar abhängig ist. Zum anderen hat $\frac{1}{2}(t_2 + t_1)$ für die ganze Länge der U-Röhren nahezu denselben Werth; überdies kann die Grösse c sich mit der Mitteltemperatur $\frac{1}{2}(t_2 + t_1)$ überhaupt nur langsam ändern, wie der Vergleich der Versuchsergebnisse mit Wasserdampf- und mit Alkoholdampferhitzung p. 688 lehrt. Wir haben also:

$$(4) \quad E = c \cdot \frac{(1 - \alpha t_1)}{74,97} \int_{H=0}^{H=H_1} (t_2 - t_1) dH.$$

Nun ist aber die Höhe h , um welche das Quecksilber im wärmeren Schenkel unseres U-Rohres höher steht als im Schenkel 1 nach dem Principe der communicirenden Röhren:

$$(5) \quad h = \frac{\alpha}{1 - \alpha t_h} \int_{H=0}^{H=H_n} (t_2 - t_1) dh,$$

da die Temperatur der Quecksilbersäulen oberhalb H_n wie gesagt constant sein soll und t_h betragen. Aus Gleichungen (4) und (5) folgt:

$$(6) \quad c = E \cdot \frac{\alpha}{h(1 - \alpha t_h)} \cdot \frac{74,97}{(1 - \alpha t_1)}.$$

Dasselbe Resultat erhält man durch analoge Betrachtungen offenbar auch für ein complicirteres System mehrfach auf- und absteigender communicirender Röhren. Man führt hier am einfachsten eine laufende Längencoordinate ein und integrirt über den ganzen electromotorisch wirksamen Theil der Leitung in einer Richtung.

Was die technische Ausführung des bisher betrachteten Schemas angeht, so hatten die Glasröhren a , beziehungsweise c , je 34 an der Zahl 126 cm Länge und ebenso wie die übrigen Theile des Quecksilberschliessungskreises 0,45 cm lichte Weite. Sie waren mit möglichst wenig Spielraum von Messingröhren umschlossen, welche ihrerseits durch zwei Blechkästen constanter Temperatur durchgeführt waren nach Art der Röhren in den Locomotivkesseln. Die Dimensionen der beiden gleich grossen Kästen waren $120 \times 47 \times 5$ cm. In dem Blechkasten mit den Röhren a (des Schemas Fig. 2) circulirte durch sechs der Länge nach abgetheilte Züge Wasser der Leitung; im Kasten mit den Röhren c der von zwei Siedekesseln gelieferte Dampf. Beide Röhrenkästen waren durch 7 cm starke Holzklötze voneinander getrennt, mit den grossen Flächen aufeinander und auf einen kräftigen Holzrahmen geschraubt. Letzterer hing oben in einem starken Charnier an einer mit Bleigewichten fest gelegten Tischplatte und konnte in einem beliebigen Winkel gegen die Verticale geneigt werden. Der Erwärmungskasten kam dabei immer nach oben zu liegen. Die Charnieraxe fiel ungefähr mit der Nord-Südrichtung zusammen. Die Verbindungsstücke b (der Fig. 2) bestanden

aus rothem Kautschukschlauch, die Verbindungen d aus Glasröhren mit sicher verschliessbaren T-Ansätzen zur Füllung des ganzen Röhrensystemes mit Quecksilber. Mit Einschluss der Zuleitungen bis dicht an das Galvanometer fasste der Apparat über 13 kg Quecksilber. Dasselbe war nach bekannten Methoden sorgfältig gereinigt und getrocknet worden. Der grosse Umfang und das bedeutende Gewicht der beiden Kästen mit dem Röhrensysteme bedingten es, dass die Aufstellung, die Handhabung und die gelegentliche Ausbesserung des Apparates mit einigen Umständen verknüpft war.

2) Die Versuche in verticaler Stellung des Apparates mit den communicirenden Röhren und entsprechende Messungen an Elementen mit eingeschalteten Platindrähten.

Bei Messung der electromotorischen Kräfte diene als Vergleichselement ein Daniell mit concentrirten Kupfer- und Zinkvitriollösungen in getrennten Gläsern. Die Gefässe waren verbunden durch ein beiderseits mit Pergamentpapier verschlossenes und mit concentrirter Zinkvitriollösung gefülltes Heberrohr. Der Widerstand w_K des Elementes betrug 120 Ohm. Für die electromotorische Kraft K ergaben bei drei verschiedenen Füllungen mit dem Silbervoltameter angestellte Versuche in guter Uebereinstimmung 1,061 Volt. Kitteler fand 1,059 Volt. Wir wollen setzen $K=1,06$ Volt.

Ein passender Bruchtheil dieser electromotorischen Kraft wurde in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise abgezweigt. Es handelt sich um eine doppelte Abzweigung. W betrug 10000 Ohm. A und B sind Widerstände, welche von Theilen eines bis 1000 Ohm reichenden Hartmann und Braun'schen Stöpselrheostatenkasten gebildet wurden. Der Abzweigungswiderstand w endlich bestand aus einem bifilar aufgerollten Stücke des einen der von den Electroden der Quecksilberleitung zum Galvanometer geführten 2 mm starken Kupferdrähte. Durch Einschluss in eine Holzbüchse wurde er vor rascheren Temperaturschwankungen geschützt. Bei den Messungen selbst entfernte sich seine Temperatur selten um mehr als einen Grad von 21° . Die Drähte des compen-

sirenden Kreises waren bei e und f (Fig. 4) an den unverletzten Hauptdraht angelöthet worden. Der Vergleich mit einem bei 18° richtigen Siemensetalon lieferte nach einer der W. Thomson'schen analogen Methode für 21° :

$$w = 0,01553 \text{ Ohm}$$

und den Temperaturcoefficienten $0,28 \text{ Proc. pro Centigrad.}$

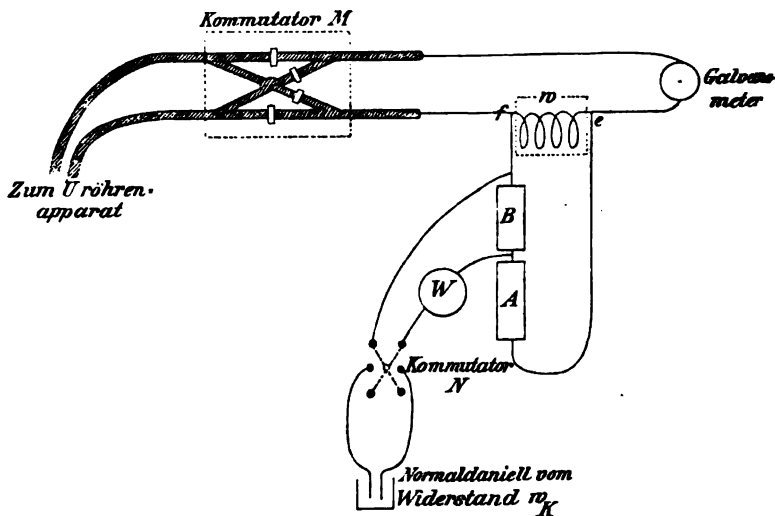


Fig. 4.

Als willkürliche Einheit der electromotorischen Kraft ist zur Vereinfachung der Rechnungen bei sämtlichen Versuchen der Werth:

$$k = \frac{w_t}{1 + 0,28(t - 21)} \cdot \frac{K}{W + w_K} = 1,627 \text{ Mikrovolt}$$

angenommen worden.

Nach jeder zur Commutation des Galvanometeraus-
schlages nöthigen Umstellung der Hähne des Commutators M (Fig. 2) musste bis zur Ablesung der Nadeleinstellung einige Minuten gewartet werden, um sicher zu sein, dass das Quecksilber des Röhrensystems wieder in thermisches und hydrostatisches Gleichgewicht gekommen war. Während dieser Zeit erfuhr das empfindliche Carpentier'sche Zweinadelgalvanometer ohne den dämpfenden Glimmerflügel natürlich mehrfach zufällige Nullpunktänderungen infolge von äusseren

magnetischen Einflüssen, von den Wärmeströmungen im Zimmer von Erschütterungen des Gebäudes. Somit war genaue Compensation auf den Ausschlag Null bei gleichzeitigem Umschalten der Commutatoren M und N (Fig. 4) nicht durchführbar. Es wurden vielmehr für ein bestimmtes A zwei Widerstände B so gewählt, dass der Galvanometeraussschlag γ das Zeichen wechselte. Je nachdem der Nullpunkt mehr oder weniger schwankte, ergab das Mittel aus einer grösseren oder geringeren Anzahl (meist drei) von Einstellungen zwei zu einander gehörige Werthe des Widerstandes B und des Galvanometeraussschlages γ . Diese Werthe mögen mit $B_1 \gamma_1$, $B_2 \gamma_2$ bezeichnet werden. Die gesuchte Intensität der electromotorischen Kraft in der Hauptschliessung jenseits des Glashahncommutators M ist dann:

$$E = k [1 + (t_w - 21) 0,028] \cdot \frac{\gamma_1 \frac{B_2}{A + B_2} + \gamma_2 \frac{B_1}{A + B_1}}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \frac{W}{W + \frac{AB_1}{A + B_1}}.$$

Als Beispiel für diese weiter unten als Compensationsbeobachtungen bezeichneten Messungen mögen einige direct aus dem Beobachtungsjournale entnommene Zahlen dienen:

Versuchsnummer 68			Datum 27. Aug. 90.	
$t_w = 21^\circ$	$t_h = 21^\circ$		$h \begin{cases} 61,8 \text{ cm} \\ 0,4 \text{ ''} \end{cases}$	
$A = 400$	$B_1 = 700$	Galv.-Einstellung	$\left. \begin{array}{l} 656,5 \\ \times 649,7 \\ 646,8 \end{array} \right\} \gamma_1 = - 3,3$	
	$B_2 = 600$	" "	$\left. \begin{array}{l} 650,1 \\ \times 545,5 \\ 651,8 \end{array} \right\} \gamma_2 = + 5,2$	

Daraus $E/k = 0,606$ für $h = 61,4$.

Die Zeichen $||$ und \times geben die Commutatorstellungen an.

Praktisch noch bequemer erwies sich eine zweite Versuchsreihe. Es wurde der Widerstand A dauernd = 1000, $B = 500$ Ohm gemacht. Die vom Normaldaniell an den Punkten f und e (Fig. 4) hervorgebrachte Potentialdifferenz beträgt dann je nach der Stellung des Commutators N plus oder minus $k/3,10$, wo k immer die p. 686 definirte Grösse ist. Beobachtet wurden nun die Einstellungen des Galvanometers bei Wirksamkeit der electromotorischen Kräfte $+E$,

$-E, -E + k/3, 10, -E - k/3, 10, +E - k/3, 10, +E + k/3, 10$.
Auch von diesen Ausschlagbeobachtungen sei ein Beispiel
in extenso hergesetzt:

Für $k/3, 10$ ist das Symbol Δ geschrieben.

Nr. 43.		Datum 24. Aug. 90.	
k	$\left. \begin{array}{l} 60,8 \\ 1,5 \end{array} \right\}$	$t_w = 21^\circ$	
		$+E = 620,3$	$-E + \Delta = 476,2$
		$-E = 507,0$	$+E - \Delta = 589,0$
		$-E + \Delta = 535,7$	$+E + \Delta = 650,2$

Daraus:

$$k/3, 1 = \left. \begin{array}{l} 59 \\ 61,2 \end{array} \right\} 60,4 \text{ Scalentheile, } E = \left. \begin{array}{l} 113,3 \\ 114,6 \end{array} \right\} 114,0 \text{ Scalentheile.}$$

$$E/k = 0,609 \text{ für } k = 59,6.$$

Die Resultate sämtlicher bei verticaler Stellung der
Rohre a und b (Fig. 2) angestellten Versuche folgen in einer
Tabelle.

Erwärmung durch Wasserdampf.

Ausschlagsbeobachtungen.

Nr.	Datum	k in cm	$\frac{k}{3,1}$ Doppel- ausschlag	E Doppel- ausschlag	$\frac{E}{k}$
1	29. Juni	63,67	—	—	0,677
8	1. Juli	63,40	—	—	0,659
9	2. "	63,16	—	—	0,642
43	24. Aug.	59,6	60,4	114,0	0,609
44	"	60,6	59,7	114,3	0,618
45	"	60,9	57,8	112,2	0,626
46	"	61,3	58,3	111,8	0,619
47	"	61,6	58,7	109,3	0,600
48	"	62,3	64,1	114,8	0,578
49	25. Aug.	62,4	64,7	114,5	0,571
50	"	62,3	57,4	116,0	0,652
51	"	62,3	60,8	111,0	0,589

Compensationsbeobachtungen.

Nr.	Datum	k	A	B_1	γ_1	B_2	γ_2	$\frac{E}{k}$
52	25. Aug.	61,8	400	695	-2,0	550	+9,6	0,610
53	"	60,6	"	650	-1,2	550	+4,9	0,596
54	"	61,1	"	650	-3,3	500	+9,8	0,590
67	27. Aug.	61,0	"	700	-1,2	660	+3,8	0,612
68	"	61,4	"	700	-3,3	600	+5,2	0,606

Erwärmung durch Methylalkoholdampf (von 67°C).

Compensationsbeobachtungen.

70	25. Aug.	36,1	1000	550	-4,6	400	+11,2	0,324
71	"	35,7	"	"	-8,7	"	+ 6,9	0,320

Bei den am selben Tage ausgeführten Messungen wurde zwischen je zwei Versuchen der Hahn k in Fig. 2 so lange geöffnet, bis an der Erwärmung des Rohres i (Fig. 2) zu erkennen war, dass sich die gesammte Quecksilbersäule um etwa die halbe Länge einer der Röhren a oder c verschoben hatte. Es bezweckte dies den Einfluss etwaiger mit der Zeit ausgebildeter geringer Inhomogenitäten im Quecksilber für den Endmittelwerth unschädlich zu machen. Die vereinzelte Versuchsreihe mit Methylalkoholdampf sollte nur die p. 688 vorgenommene Heraussetzung des Factors c vor das Integralzeichen hinreichend rechtfertigen. Zur genaueren Bestimmung der Abhängigkeit des Factors c von der Temperatur ist der U-Röhrenapparat offenbar nicht geeignet. Als Mittelwerth aus sämtlichen Ausschlagsbeobachtungen folgt für $h = 62,0$, $E/k = 0,620$. Jedoch werden die drei zuerst angestellten Versuche Nr. 1, 8, 9 richtiger bei Bildung des Mittels ausgeschlossen, da bei ihnen versäumt ist t_h zu notiren (die Temperatur der Kupferdrahtabzweigung) und die Zimmer-temperatur Ende Juli jedenfalls mehrere Grade unter 21° lag, während sie bei den anderen Messungen nur vernachlässigbare Schwankungen um 21° ausgeführt hat. Wir erhalten so aus den Ausschlagsbeobachtungen:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } t_h = 21^\circ \text{ für } h = 61,5 & E/k = 0,607 \\ & h = 60,0 \quad E/k = 0,592 \end{array}$$

und damit in bester Uebereinstimmung aus den Compensationsbeobachtungen mit Wasserdampfheizung:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } t_h = 21^\circ \text{ für } h = 61,2 & E/k = 0,603 \\ & h = 60,0 \quad E/k = 0,591 \end{array}$$

Zur Anstellung der Controlmessungen mit Elementen, bei denen das stärker und das schwächer gepresste Quecksilber durch Platindrähte verbunden war, diente eine Vorrichtung, der in Fig. 5 im Verticalschnitte wiedergegebenen Art. Die Compression der Quecksilbermengen, welche thermoelectromotorisch in Wirksamkeit treten sollten, geschah hier durch besondere Quecksilberdruckstufen unter Vermittelung eines isolirenden Zwischenmediums. Statt der beim ausgeführten Apparat vorhandenen zehn Elemente sind der Einfachheit halber in der Figur wieder nur zwei (I und II) gezeichnet.

Die stark schraffirten Glasrohrtheile beziehungsweise Gummischläuche enthalten Quecksilber, die punktierten flüssiges Paraffin. Pt sind eingeschmolzene Platindrähte. Im Blechkasten A circulirt Wasserdampf, in dem

durch ein starkes Brett von ihm getrennten unteren Kasten B Wasserleitungswasser. Der hydrostatische Druck, welchem die Quecksilbermengen a beziehungsweise b ausgesetzt waren, konnte durch Heben und Senken der Trichter r und s an einem eisernen Stative zwischen $\frac{1}{2}$ und 2 Atmosphären etwa geändert werden. Die Druckdifferenz war dann durch:

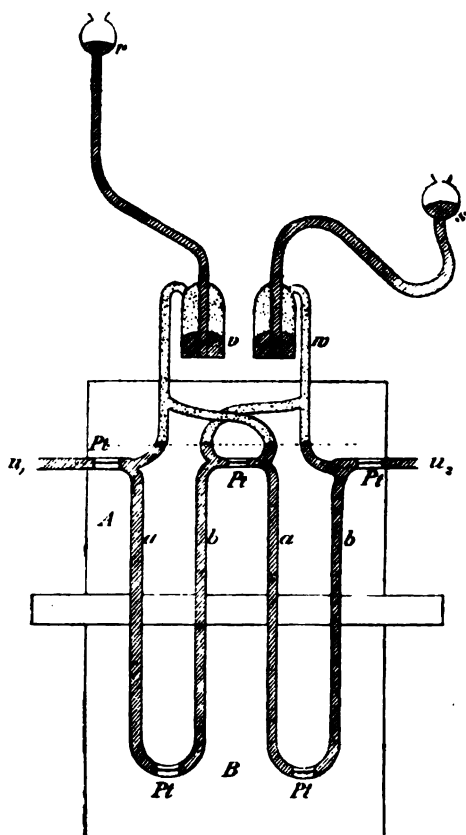


Fig. 5.

$$\frac{D(1 - \alpha t_D)}{74,97}$$

in Megadynen gemessen, wenn D die Differenz der Höhen des Quecksilbers in den Trichtern r und s über den Niveaus in den Flaschen v und w bezeichnet und in Centimetern ausgedrückt ist. Die Enden u_1 und u_2 waren in der beim U-Röhrenapparate angegebenen Weise zum Galvanometer geführt. Zur Commutation des Ausschlages diente jedoch nicht der Glashahncommutator, denn auch ungeheizt war der ganze Apparat nicht einmal völlig von zufälligen electromotorischen Kräften zu befreien, sondern es wurden die Stellungen der Trichter s und r miteinander vertauscht und

so D in $-D$ verwandelt. Im Uebrigen konnte nach der oben (p. 17) angegebenen Methode der Ausschlagsbeobachtungen gearbeitet werden. Es wurde $A = 1000$, $B = 200$ Ohm genommen.

Eine grössere Reihe von Vorversuchen im Druckintervalle Barometerdruck -80 cm bis $+70$ cm lehrten, dass die Abweichungen von der Proportionalität zwischen electromotorischer Kraft und Druckdifferenz für den betrachteten Druckbereich unterhalb der Beobachtungsfehlergrenze liegen. Dasselbe Resultat ergibt sich aus dem Vergleiche der beiden folgenden Versuchsreihen, welche zur Bestimmung des absoluten Werthes von c angestellt waren:

Datum 29. November 1890.

$$t_w = t_D = 9^\circ \quad D = 43 \text{ cm} \quad \begin{cases} r = 118,5, & v = 117 \\ s = 74, & w = 116,5 \end{cases}$$

Nr.	0,1584 k Doppel- ausschlag	E Doppel- ausschlag
79	90,0	41,3
80	88,8	38,7
81	96,0	40,2
82	87,6	38,8

Das liefert für die Temperaturdifferenz $91,5^\circ$ bei 54° Mitteltemperatur und für $D = 43$ cm, $t_D = 9^\circ$ beim mittleren Drucke 54 cm Quecksilber:

$$E/k = 0,06949.$$

Die andere Versuchsreihe ergab die Zahlen:

$$t_w = t_D = 9^\circ \quad D = 43,5 \text{ cm} \quad \begin{cases} r = 161,5, & v = 118 \\ s = 117, & w = 117 \end{cases}$$

Nr.	0,1584 k Doppel- ausschlag	E Doppel- ausschlag
83	99,8	39,8
84	88,9	41,7
85	87,8	40,4
86	95,0	41,7

Also bei einer Temperaturdifferenz der Löthstellen von $91,5^\circ$ und bei 54° Mitteltemperatur für $D = 43,5$ cm, $t_D = 9^\circ$ und den mittleren Druck 98 cm:

$$E/k = 0,06973$$

und für $D = 43$ cm: $E/k = 0,06890.$

Legen wir den Mittelwerth aus beiden Messungsreihen $E/k = 0,06920$ für $D = 43$ zu Grunde und setzen $k = 1,627$ Mikrovolt, so erhalten wir auf Grund der Definitionsgleichung des Coëfficienten c Formel (1) p. 682:

$$c = \frac{0,06920 \cdot 1,627 \cdot 74,97}{91,5 \cdot 43 (1 - 9 \cdot 0,0,1815) \cdot 10} = 2,149 \cdot 10^{-4}.$$

Aus den Resultaten der Versuche mit dem U-Röhrenapparate von p. 688 andererseits $E/k = 0,592$, $k = 60$, $t_h = 21^\circ$, $t_l = 19^\circ$ berechnet sich c nach Formel (6) p. 684:

$$c = \frac{0,592 \cdot 1,627 \cdot 74,97 \cdot 0,0,1815}{60 (1 - 21 \cdot 0,0,1815) (1 - 19 \cdot 0,0,1815)} = 2,201 \cdot 10^{-4}.$$

Die Zahlen weichen um weniger als 2,5 Proc. voneinander ab. Eine Uebereinstimmung, wie sie bei der Verschiedenheit der Methoden, bei der Kleinheit der zur Messung kommenden electromotorischen Kräfte und im Hinblick auf die Grösse des mittleren Fehlers der Einzelmessung gar nicht besser erwartet werden konnte. Auch bei den Versuchen mit zwischengeschalteten Platindrähten rührt der auftretende Thermostrom also wesentlich, d. h. jedenfalls bis auf einige Hundertel, her von der Aenderung der thermoelectrischen Stellung des Quecksilbers mit dem hydrostatischen Drucke, und der Coëfficient c dieser Aenderung kann für die Löthstellentemperaturen 20° und 100° und für das Druckintervall $\frac{1}{2}$ bis 2 Atmosphären im Mittel nur um wenige Procen te von:

$$c = 2,18 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Megadynen} \cdot \text{Centigrade}}$$

abweichen.

3) Die Versuche in schrägen Stellungen des Apparates mit den communicirenden Röhren. Erweiterungen des Magnus'schen Experimentes über das Nichtauftreten electrischer Ströme bei der Berührung von kaltem und heissem Quecksilber.

Im Gegensatze zu der sehr befriedigenden Uebereinstimmung der bei verticaler Stellung des communicirenden Röhrenapparates erhaltenen Zahlen sowohl unter sich als mit den Ergebnissen, welche die durch Platindrähte verbundenen Quecksilberdruckelemente lieferten, haben die in mehr oder minder gegen die Verticale geneigter Stellung

ausgeführten Messungen mit dem U-Röhrenapparate durchaus nicht die erwarteten Resultate ergeben. Es seien zunächst die bei den Neigungswinkeln 47° und 28° gegen den Horizont erhaltenen Mittelwerthe hergesetzt:

Neigungs- winkel	Compensationsbeobachtungen				Aus Schlagbeobachtungen			
	Zahl der Beob.	h	E/k	E/k red. auf $h=600$	Zahl der Beob.	h	E/k	E/k red. auf $h=600$
47°	2	444	0,400	0,545	13	452	0,407	0,541
28°	6	280	0,161	0,345	15	280	0,197	0,422

Die Reductionen auf $h=600$ sind unter der durch die Resultate des vorigen Abschnittes gerechtfertigten Annahme $c = \text{Konstans}$ gemacht. Bei dem Neigungswinkel 47° gegen den Horizont stimmen die Mittelwerthe der Ausschlag- und Compensationsbeobachtungen noch vollständig miteinander überein. Die Abweichung $E/k = 0,54$ statt des auf Grund der Versuche in steiler Apparatstellung erwarteten $E/k = 0,59$ übersteigt aber jedenfalls schon etwas die Beobachtungsfehlergrenze. Bei Neigung des Apparates um 28° beläuft sich die Differenz der nach den beiden Methoden erhaltenen Mittelwerthe bereits auf 20 Proc. und beide Werthe bleiben weit hinter den berechneten electromotorischen Kräften zurück.

Wurden die Blechkästen mit den U-Röhren noch flacher gestellt, so hörte sehr bald jede Uebereinstimmung zwischen zwei scheinbar unter denselben Umständen angestellten Versuchen auf. Nur das blieb ausnahmslose Regel, dass die auftretenden electromotorischen Kräfte bei abnehmender Steilheit der Röhren a und c (Fig. 2) im Verhältniss zum jeweiligen h immer mehr zu klein ausfielen. Bei Winkeln von etwa 15° begannen die electromotorischen Kräfte sogar das Zeichen zu wechseln. Die folgenden Zahlen mögen als Beispiel dienen.

Datum 27. Aug. 1890. Nr. 66.

Compensationsbeobachtung.

Neigungs- winkel	h	A	B_1	γ_1	B_2	γ_2	$\frac{E}{k}$
etwa 9°	111	1000	10	-10,2	200	+3,4	-0,146

Je mehr die Röhren a und c (Fig. 2) horizontaler Lage genähert wurden, um so mehr machte sich offenbar eine elec-

tromotorische Kraft fremdartiger Natur geltend, welche der von uns untersuchten thermoelectromotorischen Kraft durch Druckunterschiede entgegengerichtet war.

Dass diese Störung wirklich nichts mit unserer Haupterscheinung zu thun hatte, konnte in der Weise nachgewiesen werden, dass man die Rohre *a* und *c* erst horizontal stellte und dann den Rahmen im Charniere noch weiter drehte, sodass die Enden *b* (Fig. 2) höher als die Enden *d* zu liegen kamen und *k* negativ wurde. Die bei allen sehr flachen Stellungen negative (d. h. unseren druckthermoelectrischen Effecten entgegengerichtete) electromotorische Kraft verschwand weder noch wechselte sie das Zeichen beim Durchgange von *k* durch den Werth Null. Von einer bestimmten electromotorischen Kraft bei horizontaler Lage des Apparates konnte überhaupt nicht die Rede sein; durch die scheinbar geringfügigsten Veränderungen z. B. eine kleine Höhenverschiebung des Trichters *T* (Fig. 2) wurden schon die Galvanometerausschläge beeinflusst. Eine Störung durch hydroelectromotorische Kräfte und mangelhafte Isolation schien einigermassen ausgeschlossen, da wiederholt und zu verschiedenen Zeiten angestellte Prüfungen immer das Resultat ergaben, dass der Quecksilberkreis des Apparates in jeder beliebigen Stellung in der That die electromotorische Kraft Null lieferte, sobald alle Theile die gleiche Temperatur hatten, d. h. Wasser und Dampf in den Röhrenkästen nicht circulirten.

Leider war es nicht möglich der Ursache für die electromotorischen Kräfte in horizontaler (oder sehr flacher) Apparatstellung in der Weise nachzuspüren, dass die äusseren Versuchsbedingungen möglichst mannigfaltig und systematisch gewechselt worden wären. Das Glas, der Kautschuk und die Lothnäthe waren nämlich mittlerweile so mürbe geworden, dass die Versuche nicht weiter fortgesetzt werden konnten, zumal in flacher Lage der Kästen die gleichmässige Wasser- und Dampfcirculation ohnehin Schwierigkeiten bereitet hatte.

So blieb nur der andere Weg möglich an einem kleineren und handlicheren Schliessungskreise — der des grossen Apparates hatte etwa 60 m Länge — qualitative Versuche anzustellen, unter welchen Bedingungen in einem aus reinem

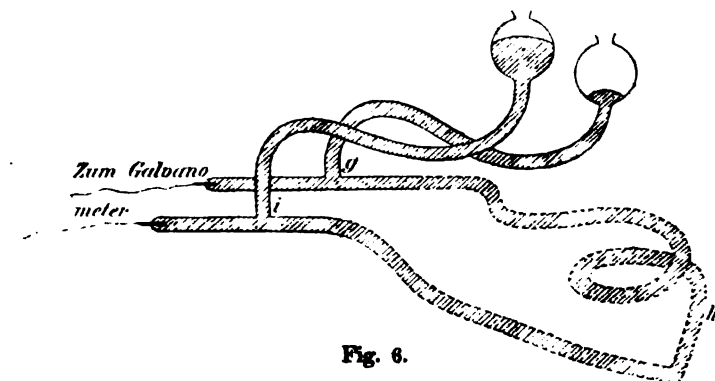
Quecksilber bestehenden Schliessungskreistheile electromotorische Kräfte auftreten. Die Combination des Carpentier'schen Galvanometers mit dem Glashahn, Quecksilbercommutator gestattete in dem jenseits des Commutators liegenden Schliessungskreistheile thermoelectrische Kräfte von 0,006 Mikrovolt sicher nachzuweisen.

Zunächst wurde geprüft, ob unsymetrische und unstationäre Wärmeströmungen in flüssigem Quecksilber Thermostrome erzeugen können. Lagen die mit einem (eisenfreien) Bunsenbrenner erwärmten oder mit der Kältemischung Aether, feste Kohlensäure abgekühlten Leitertheile horizontal, so fand sich auch bei sprungweiser Querschnittsveränderung das negative Resultat von Magnus bestätigt. Weder zum Sieden bringen noch Abkühlen bis in die Nähe des Erstarrungspunktes an Stellen plötzlicher Rohrerweiterungen hatten auch nur einen Millimeter Galvanometerausschlag zur Folge. Anders sobald die Temperatur einer Stelle des Schliessungskreises unter den Gefrierpunkt des Quecksilbers erniedrigt wurde. Im Augenblicke, wo ein Querschnitt des Quecksilbers erstarrte, zeigten plötzliche Galvanometerausschläge regellos wechselnde electromotorische Kräfte an von über ein Mikrovolt Stärke. Im Gegensatze zu dem von Braun für Blei erhaltenen Resultate¹⁾ erstarrt also das Quecksilber wie die meisten übrigen Metalle in völlig anisotroper Modification. Wurden die Versuche an vertical stehenden Rohrtheilen wiederholt, so zeigte sich da zunächst bei Erwärmung längerer Strecken immer unser von den Druckdifferenzen an den beiden Regionen mit Temperaturgefälle herrührender Effect in Gestalt der erwarteten wenigen Millimeter Ausschlag. Plötzlichkeit oder Unsymetrie der Erwärmung dagegen hatte nicht den mindesten Einfluss. Auch in vertical stehenden Rohrtheilen bedingten nicht stationäre Wärmeströmungen demnach keine auf die angegebene Art nachweisbaren electromotorischen Kräfte.

Man konnte weiter daran denken, ob in den geneigten Apparatstellungen durch die ungleichmässige Erwärmung der verschiedenen Theile des Quecksilbers nicht Flüssigkeitsströ-

1) Braun, l. c. p. 290.

mungen entstanden seien, welche die störenden electromotorischen Kräfte veranlasst hätten. Es wurde demgemäss zunächst folgender Versuch angestellt. Durch Heben und Senken zweier bei *g* und *i* Figur 6 mittelst Kautschukschläuchen mündender



Trichter konnten in dem möglichst mannigfaltig gekrümmten Schliessungskreistheile *gih* hydrodynamische Strömungen des Quecksilbers hervorgerufen werden. Mochte nun das Quecksilber überall dieselbe Temperatur haben oder mochte der eine Trichter mit stark (d. h. auf 70° etwa) erwärmtem Quecksilber gefüllt sein, nie konnte bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 cm pro Sec. eine electromotorische Kraft bemerkt werden, welche 0,006 Mikrovolt betragen hätte. Auch die convectiv im Stromkreise fortgeführte Wärme veranlasste also keinen Thermostrom von nachweisbarer Intensität.

Es schien weiter möglich, dass die in horizontaler Lage des U-Röhrenapparates auftretenden Störungen auf den Einfluss des Erdmagnetismus zurückführbar seien. Ich untersuchte darum, ob die thermoelectrische Stellung des Quecksilbers durch longitudinale oder durch transversale Magnetisirung eine nachweisbare Aenderung erfährt. Die Messungen wurden in äusserst constantem (etwa 1000 C.-G.-S. starkem) Felde eines von Daniell'schen Elementen erregten grossen Hufeisenelectromagneten ausgeführt. Von einer Beschreibung der vielfach variirten Versuchsanordnung mag abgesehen werden. Einerseits nämlich ergaben die Experimente insofern

ein negatives Resultat, als Thermostrome infolge der Magnetisirung eines Theiles der Quecksilberschliessung mit den angewandten Mitteln nicht aufzuweisen waren; andererseits können die secundären Erscheinungen, welche bei den Versuchen zu Tage traten, und welche die Ursache der störenden electromotorischen Kräfte bei horizontaler Stellung des U-Röhrenapparates klar legen, ohne jeden grösseren Apparat in der allereinfachsten Weise demonstriert werden.

Die eine Hälfte einer horizontalen mit Quecksilber gefüllten und in einem Schliessungskreise mit Spiegelgalvanometer befindlichen Glasröhre werde mit Dampf auf 100° erhalten, die andere Hälfte werde durch einen Wassermantel gekühlt. Bringt man nun in die Nähe des stärksten Temperaturgefälles den Pol eines nur mässig kräftigen Stahlmagneten, so wird das Galvanometer einen Strom anzeigen, der stundenlang constant bleiben kann. Dass dies jedoch kein durch den Magnetismus geweckter Thermostrom ist, geht daraus hervor, dass die Stromstärke mehr und mehr abnimmt, sobald das Rohr aufgerichtet wird, während die relative Lage des Magneten zum Rohre und zur Stelle des Temperatursprunges dieselbe bleibt. Bei genau verticaler Richtung des Rohres verschwindet der Strom (wenigstens falls sich das heisse Quecksilber oben befindet) und wechselt das Zeichen, falls man das Rohr weiter nach der entgegengesetzten Seite neigt, während der Magnet immer in derselben Weise fest mit ihm verbunden ist.

Die Gesetze, nach denen Stärke und Richtung unseres Stromes sich von der Lage des Magneten abhängig erwies, wenn die Röhre mit dem Quecksilber eine feste Lage behielt, liessen keinen Zweifel darüber, dass wir es mit einer Inductionswirkung des Magneten auf die an der Trennungsfläche zwischen dem warmen und dem kalten Quecksilber bestehenden Wirbel zu thun haben. Solche Wirbel mit horizontaler Drehungsaxe werden durch den specifischen Gewichtsunterschied von warmem und kaltem Quecksilber immer erzeugt werden müssen, sobald die Wärmevertheilung an der Oberfläche eine derartige ist, dass im Inneren ein gegen die Verticale geneigtes Temperaturgefälle eintritt. Die Discussion der bei cylindrischen Röhren zu

erwartenden Erscheinungen an Hand der gewöhnlichen Theorie der Magnetoinduction in körperlichen Leitern braucht wohl nicht hergesetzt zu werden. Nur daran sei erinnert, dass für den Fall eines im ganzen Schliessungskreise homogenen Magnetfeldes (wie es der Erdmagnetismus darstellt) einen in der Rohrachsenrichtung verlaufenden und durch das Galvanometer nachweisbaren Inductionsstrom nur solche Wirbel erzeugen können, welche sich an gekrümmten Stellen des Rohres befinden.

Denken wir beispielsweise den einen Schenkel eines in rechtem Winkel gebogenen Rohrtheiles in Richtung der Magnetkraftlinien liegen und im Scheitel des Winkels einen um dieselbe Richtung als Axe rotirenden Wirbel, so haben wir ganz den Fall einer um die Inclinationsrichtung rotirenden Kupferkugel, deren Pole und Aequator mit Schleifcontacten nach einem Galvanometer abgeleitet sind.

Auch weitere Folgerungen aus der von uns angenommenen Erklärung der beobachteten Ströme haben sich experimentell bestätigen lassen. Bei den oben mit Apparat Figur 6 angestellten Strömungsversuchen müssen an allen scharfen Knicken des Rohres und an allen Stellen plötzlicher Querschnittsveränderungen Wirbel entstehen. Wurde nun ein kleiner Magnet in die Nähe solcher Stellen gebracht, so zeigte das Galvanometer in der That Ströme an, welche nach der bekannten Theorie der Induction bei Gleitstellen nicht erklärt werden können.

Die Beziehung zwischen den in den Röhren auftretenden electrischen Strömen und den hydrodynamischen Wirbeln muss ferner eine umkehrbare sein: selbst in dünnen Quecksilberröhren, welche von galvanischen Strömen axial durchflossen werden, müssen Wirbel auftreten, sobald sich Magnete in der Nähe befinden. Auch das liess sich durch einen einfachen Versuch zeigen. Eine Holzrinne von 1,5 m Länge und 2 mm Breite wurde mit Quecksilber gefüllt, auf den einen Pol eines grossen Electromagneten gesetzt und ein Strom durch den Quecksilberfaden geschickt. Aufgestreutes Lycopodium liess zwei sehr lang gestreckte Wirbel mit verticaler Axe erkennen.

Endlich waren ganz eigenthümliche scheinbare Wider-

standszunahmen des Quecksilbers im Magnetfelde zu erwarten als Folge der in den Wirbeln verbrauchten Energie. Auch dies haben darauf bezügliche Versuche bestätigt. Es sei auf die der physikalischen Gesellschaft zu Berlin darüber gemachte Mittheilung¹⁾ verwiesen.

Nach dem Bisherigen wird es schon ziemlich plausibel erscheinen, dass durch stationäre nicht verticale Wärmeströmungen entstandene Wirbel unter dem Einflusse des Erdmagnetismus Anlass zu den in geneigter Stellung des U-Röhrenapparates so störenden electromotorischen Kräften nicht thermoelectrischen Ursprungs haben geben können. Eine nähere Betrachtung der an den etwa 90 Krümmungen des Quecksilberkreislaufes obwaltenden speciellen Verhältnisse führt zu dem Resultate, dass die vermuthete Ursache noch viel grössere electromotorische Kräfte, als thatsächlich beobachtet worden sind, zu erklären im Stande wäre.

Es verlohnt natürlich nicht auf Einzelheiten hier weiter einzugehen. Nur Folgendes sei noch angeführt: man konnte voraussehen, dass die Intensität der Inductionsströme in der Nähe der verticalen Stellung des Apparates durch Null hindurchgehen musste. Dass die störenden Ströme in verticaler Apparatstellung aber thatsächlich verschwindend klein gegen die zu messenden thermoelectrischen Kräfte gewesen zu sein scheinen, das ist ein von den Symmetrieverhältnissen des Apparates und von seiner Aufstellung herrührender glücklicher Zufall.

Schliesslich drängt es mich noch meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrath Wiedemann meinen besten Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit und Liberalität, mit welcher er mich bei den vorstehend mitgetheilten Versuchen in jeder Weise unterstützt hat.

Physik. Inst. der Univ. Leipzig, März 1891.

1) Verh. d. physik. Ges. zu Berlin 1891.

II. Ueber die electricische Leitfähigkeit fester Electrolyte bei verschiedenen Temperaturen; von Josef Rosenthal.

Feste Electrolyte wurden in Bezug auf ihre electricische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen schon von vielen Forschern untersucht.¹⁾ Von deren Resultaten möchte ich an dieser Stelle nur die erwähnen, welche mit den von mir erhaltenen in näherer Beziehung stehen.

Th. Gross²⁾ weist auf die Schwierigkeit hin, einen sicheren Contact zwischen festem Electrolyt und Electrode herzustellen. — Beetz³⁾ fand, dass Glas zwischen 200° und 220° leitet und dass von verschiedenen Glassorten nicht die leicht schmelzbarste bei der niedrigsten Temperatur zum Leiter wird, dass also die Leitfähigkeit ausser von der Schmelztemperatur auch noch von dem Grade der Zersetzbarkeit abhängt. — Nach E. Wiedemann⁴⁾ nimmt die Leitfähigkeit von zusammengepressten Chlor-, Brom- und Jodbleipulvern bei höheren Temperaturen für gleiche Temperaturintervalle weit schneller zu als bei niedrigen. — L. Grätz⁵⁾ stellte Versuche mit gepressten Pulvern unter variablen hohen Drucken an und findet Zunahme der Leitfähigkeit bei Zunahme des Druckes. — In der schon angeführten Arbeit constatirt Beetz, dass nicht flüssiges Quecksilberjodid bei ungefähr 110° gerade mit Eintritt der gelben Farbe zu leiten anfängt. — S. P. Thompson⁶⁾ fand bei Quecksilber-Kupferjodid ein Maximum der Aenderung der Leitfähigkeit zwischen 87,5° und 88,5°, bei welcher Temperatur sich auch die Farbe von roth zu schwarz am meisten ändert. — Nach W. Kohlrausch⁷⁾ tritt beim Erstarren von Chlor- und Bromsilber bedeutende Widerstands-

1) Siehe J. Rosenthal, Inauguraldiss. Erlangen 1891.

2) Th. Gross, Berl. Monatsber. 1877. p. 500.

3) W. Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 452. 1854; Jubelbd. p. 23. 1874.

4) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 154. p. 318. 1874.

5) L. Grätz, Wied. Ann. 29. p. 314. 1886.

6) S. P. Thompson, Nature 24. p. 469. 1881.

7) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 632. 1892.

änderung auf, bei Jodsilber dagegen bei einer viel tieferen Temperatur, bei welcher nach Rodwell das Jodsilber aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. —

Auf Veranlassung von Herrn Professor E. Wiedemann unternahm ich im Januar 1890 eine eingehendere Untersuchung fester Electrolyte. Während ich noch mit Vorversuchen beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Grätz¹⁾ „Ueber Electricitätsleitung fester und geschmolzener Electrolyte“. In derselben kommt Grätz zu dem Resultat, dass bei den meisten der von ihm untersuchten Körper der Schmelzpunkt in Bezug auf Leitfähigkeit kein ausgezeichneter Punkt ist. [Wie ich nachgewiesen habe, s. p. 706, ist Chlorblei vor seinem Schmelzpunkt äusserst plastisch, woraus sich dieses Verhalten wenigstens bei Chlorblei erklären dürfte.] Bei einigen Körpern findet Grätz eine wesentliche Aenderung in der Grösse der Leitfähigkeit am Schmelzpunkt, bei anderen weit unterhalb desselben.

Bei den angeführten Versuchen wurde der Contact grössten-theils dadurch hergestellt, dass man den Electrolyten schmolz, in ihn Metallplatten oder -drähte eintauchte und ihn hierauf erstarren liess. Der so erhaltene Contact ist im allgemeinen kein sicherer, worauf auch schon Gross in der angeführten Arbeit aufmerksam machte, und gestattet auch nur solche feste Verbindungen zu untersuchen, welche sich schmelzen lassen und auch diese nur in der Modification, welche sie beim Erstarren annehmen. Ich habe denselben deshalb nicht angewandt; auch der mittelst Quecksilber oder Rose'schem Metall hergestellte Contact ergibt, wie später (s. p. 713) nachgewiesen wird, unrichtige Werthe der Leitfähigkeit.

Ich habe mich auf verschiedenen Weise bemüht, wirklich gute Contacte herzustellen. Im Folgenden werde ich zunächst diejenigen Versuche kurz besprechen, welche nicht den gewünschten Erfolg hatten, einerseits weil bei denselben eine Reihe von anderweit bemerkenswerthen Resultaten erhalten wurde, andererseits die Mittheilung der Versuche vielleicht anderen Forschern Mühe ersparen kann.

Bei allen von mir angestellten Versuchen benützte ich zur Bestimmung der Leitfähigkeit die Wheatstone'sche Brücke

1) L. Grätz, Wied. Ann. 40. p. 18. 1890.


in der von F. Kohlrausch¹⁾ angegebenen Form mit Inductorium und Telephon. Der Erhitzungsapparat war je nach der Art des Contactes verschieden. Zur Temperaturmessung wurde, da sich im Verlaufe der Untersuchungen zeigte, dass eine genauere Temperaturmessung der übrigen Fehlerquellen wegen zwecklos wäre, ein Quecksilberthermometer (bis 360°) benützt. Als Vergleichswiderstand wandte ich ausser den an dem Kohlrausch'schen Apparat angebrachten Widerständen von 1, 10, 100 und 1000 Ohm einen Widerstandkasten mit genau bifilar gewickelten Drähten bis zu 2000 Ohm und zwei selbstgefertigte Graphitwiderstände an. Den einen der letzteren stellte ich dadurch her, dass ich auf eine matte Glasplatte einen starken Bleistiftstrich zog, dessen beide Enden ich mit echtem Blattgold vergoldete. Auf diese Enden wurden gleichfalls vergoldete Stanniolstreifen aufgepresst. Dazu legte ich auf letztere je ein kleines Korkstück, auf diese wieder eine Glasplatte und presste die beiden Glasplatten durch eine Holzschraube stark zusammen. Den anderen Graphitwiderstand stellte ich her, indem ich in eine Hartgummiplatte mittelst eines Stichels eine Rinne einritzte und an deren Enden zwei nicht ganz durchgehende Löcher bohrte. Sowohl die Rinne als auch die Löcher wurden graphitirt und in letztere Quecksilber eingegossen, in das Leitungsdrähte tauchten. Diese Widerstände wurden mittelst der Kohlrausch'schen Brückenwalse gemessen und während der Versuche häufig controlirt.

Vorversuche.

Meine ersten Versuche stellte ich mit Chlorblei an. Dasselbe wurde in einem Reagirglase geschmolzen und ergab beim Erkalten eine von ausserordentlich vielen Rissen durchsetzte Masse. Um diese Risse zu vermeiden, liess ich das geschmolzene Chlorblei unter verschiedenen Verhältnissen erkalten. Sehr langsam abgekühltes zeigte viele Risse; dagegen erhielt ich durch Ausgiessen auf eine Eisenplatte ziemlich homogene Stücke, die aber sehr brüchig waren. Eine ähnliche Herstellungsweise hat Gross für seine Versuche benützt. Dann wurde geschmolzenes Chlorblei in ein ca. 8 mm weites und

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 11. p. 653. 1880.

1 mm starkes Kupferröhrchen, das unten mit einem Kork verschlossen war, gegossen. Der so erhaltene Cylinder zeigte drei durch seine Axe gehende Spaltungsflächen, nach welchen derselbe im allgemeinen nicht schwer zu zerbrechen war. Aus solchen Cylindern gelang es mir, einige 5—10 mm hohe Stücke herauszuschneiden, welche sich nicht leicht spalten liessen. Diese wurden oben und unten auf einer Feile oder auf Schmirgelpapier abgerieben und hierauf die entstehenden ebenen Flächen mit einem gewöhnlichen weichen Bleistift graphitirt. Der am Chlorblei haftende Graphitüberzug wurde mit echtem Blattgold vergoldet und die so hergestellten Stücke in einem Luftbad verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das Luftbad bestand aus einem offenen horizontalen Eisenblechcylinder von 11 cm Durchmesser und 21 cm Länge, auf welchen zwei mit kreisförmigen Ausschnitten versehene Deckel passten, und der, mit einer Zwischenlage von Asbestpappe, von einem zweiten eben solchen Cylinder umgeben war. Unter diesem standen Bunsenbrenner. Zum Schutze gegen Ausstrahlung wurde über das Ganze ein Blechmantel und über diesen endlich ein Mantel aus Asbestpappe gesetzt. Alle Theile des Luftbades hatten oben zwei correspondirende Löcher; durch das eine wurde ein Thermometer und durch das andere ein Reichert'scher Thermoregulator in das Innere des Luftbades gesteckt. Das Thermometer befand sich in nächster Nähe des Versuchsstückes. In den inneren Cylinder wurde durch die Ausschnitte der Deckel eine ca. 28 mm weite Glasröhre geschoben, welche mit durchbohrten Stöpseln aus Kork oder Asbestpappe verschlossen wurde. Durch die Durchbohrungen gingen Glasröhren, in die selbst wieder dicke Kupferdrähte gesteckt wurden, an deren Enden schwach convexe vergoldete Kupferplatten angeschweisst waren. Zwischen diese wurden die zu untersuchenden Stücke gebracht. Zwei kleine Spiralfedern, die sich gegen die kleinen Glasröhren anstemmten, dienten dazu, das Versuchsstück in der richtigen Lage in den Apparat einzuführen. Um den guten Contact zwischen der Platte und der Vergoldung des Versuchsstückes herzustellen, diente eine andere starke Feder, die ausserhalb des Luftbades angebracht wurde, da sie in demselben ihre Federkraft bei den hohen Temperaturen verloren haben würde. Dazu wurden über die äusseren Enden der Kupferdrähte

kleine Glasröhrchen gesteckt, welche dieselben überragten und sich gegen die an den Drähten befestigten Klemmschrauben anstemmten. In die Glasröhrchen griff die angeführte  gebogene Feder aus dickem Stahldraht ein, welche ausserhalb des Luftbades liegend die beiden Platten stark an das Versuchsstück andrückte. Bei dieser Anordnung liegt das zu untersuchende Stück vollständig frei und der Querschnitt, sowie die Länge des vom Strom durchflossenen Leiters kann sehr genau bestimmt werden.

Nachdem ich mit dieser Anordnung einige Versuche angestellt hatte, zeigte sich beim Herausnehmen des Versuchsstückes, dass sich das Gold an manchen Stellen vom Graphit losgelöst hatte. Ich versuchte daher die Blattvergoldung durch galvanischen Ueberzug der Graphitschicht mit Kupfer, das dann vergoldet wurde, zu ersetzen; doch lösten sich diese Niederschläge schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht ab.

Da Graphit sehr gut an Chlorblei haftet und auch Graphit mit Graphit durch Druck leicht verbunden werden kann, so versuchte ich, dickere Graphitschichten auf das Chlorblei aufzupressen. Ich stellte mir dazu die Chlorbleistücke durch Pressen mit einer Handpresse in einem Stahlcylinder her, ähnlich wie dies Grätz¹⁾ schon gethan hat, aber mit dem Unterschiede, dass ich nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei Temperaturen bis zu ca. 360° presste. In den Stahlcylinder von einer lichten Weite von ca. 12 mm waren ein langer (48 mm) und ein kurzer (7 mm) Stempel eingepasst, zwischen welchen das Pulver gepresst wurde. Durch ersteren wurde das gepresste Stück herausgedrückt, wobei es indess nicht selten zerbrach. Bei den späteren Versuchen wurde zwischen Cylinder und Stempel ein Glimmerblatt gebracht, was das Herauspressen erleichterte. Bei der Herstellung warm gepresster Versuchsstücke wurde gewöhnlich das Pulver erst kalt gepresst und hierauf im Presscylinder mit den beiden Stempeln in ein Luftbad gesetzt und lange Zeit auf einer constanten Temperatur erhalten, dann herausgenommen und rasch unter die Presse gebracht. Hierbei war auf den eisernen Presstisch Asbestpappe und auf diese eine Eisenplatte gelegt worden, welche beide mit einem Bunsen-

1) Grätz, Wied. Ann. 29. p. 318. 1886.

brenner stark vorgewärmt worden waren. Dadurch wurde ungleichmässige Abkühlung des Stückes vermieden, das sich an dem Ende des Cylinders, welcher auf den Presstisch aufgesetzt wurde, befand. In der Regel wurde sofort nach dem Pressen das Stück im noch warmen Zustande herausgedrückt; es erkaltete dann langsam, unten von der vorgewärmten Eisenplatte, oben von dem warmen Presscylinder und an den Seiten von einem gleichfalls vorgewärmten eisernen Hohlcylinder, auf welchen zum Zweck des Herauspressens der Presscylinder aufgesetzt wurde, umgeben.

Je nach der Temperatur und dem Druck erhielt ich verschiedenartige Stücke. Kalt gepresstes Chlorblei sah weiss aus, war aber ziemlich hart; bei ungefähr demselben Drucke indess bei einer Temperatur von 300—350° erhielt ich bräunliche und bei stärkerem Drucke ganz dunkle, äusserst massive, hornartige Stücke von grossem Lichtreflexionsvermögen. Da Cylinder und Stempel unter dem grossen Drucke bei höheren Temperaturen stark Schaden litten, indem sich dieser stauchte und in jenem festgeklemt wurde, so presste ich gewöhnlich nicht so stark.

Um an ihren Stirnflächen mit Graphitplatten versehene Stücke zu erhalten, wurden nach dem Pressen des Chlorbleipulvers die beiden Stempel aus dem Cylinder herausgenommen, nachdem Graphitpulver auf das Stück gebracht worden war, wieder eingebracht, noch einmal gepresst und dann herausgedrückt. So konnte ich kalt gepresste Chlorbleistücke mit Graphitplatten herstellen; warm gepresste dagegen nicht, da sich hierbei die Graphitplatten immer ablösten. Ich versuchte daher den Graphit durch fein vertheiltes Silber zu ersetzen. Dazu fällte ich aus einer Lösung von Silbernitrat mittelst Kochsalzlösung Chlorsilber. In letzteres steckte ich einige Zeit Zinkstreifen und trocknete das dadurch erhaltene pulverförmige Silber, nachdem es ausgewaschen worden war, entweder im Exsiccator oder unter ganz schwacher Erwärmung im Luftbad. Hiermit konnte ich auch erwärmte Chlorbleistücke mit Silberplatten erhalten, insbesondere dadurch, dass ich anfangs das Chlorblei nicht zu einem festen Stück presste, sondern nur die beiden Stempel mit der Hand so stark zusammendrückte, dass das Chlorblei ebene Oberflächen hatte, auf welche

das Silberpulver geschüttet wurde. Bei dem Pressen bleibt diese ebene Silberschicht nicht erhalten, sondern sie fällt auf der einen Seite etwas concav, auf der anderen convex aus. Bei den Versuchen mit solchen warm gepressten Stücken, welche zwischen die beiden Platten des schon beschriebenen Apparates gebracht wurden, erhielt ich durchaus unbefriedigende Resultate, was, wie sich beim Herausnehmen des Versuchsstückes zeigte, zunächst in Deformation desselben seinen Grund hatte. Das Chlorblei war nämlich, nachdem ich ziemlich stark erhitzt hatte, zwischen den Silberplatten wie Wachs nach allen Richtungen herausgedrückt worden. Hierdurch ist bewiesen, dass das Chlorblei schon weit vor seinem Schmelzpunkt höchst plastisch ist.

Um die Chlorbleistücke ohne Druck untersuchen zu können, versah ich sie mit sehr dicken Silberplatten, in die, nachdem Gewinde eingeschnitten worden waren, die Kupferdrähte eingeschraubt wurden. Bei den nun angestellten Versuchen nahm die Leitfähigkeit bei constanter Temperatur mit der Zeit bedeutend ab. Beim Auseinandernehmen zeigte sich, dass die Silberplatten, die vor dem Versuch so fest am Chlorblei hafteten, dass sie mechanisch nicht abzusprengen waren, ohne das Stück zu zerbrechen, sich mit Leichtigkeit ablösen liessen. Hierdurch ist die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit sehr leicht erklärlich. Dieses Loslösen der Silberplatten von dem Chlorblei rührt von der Verschiedenheit der Ausdehnungscoefficienten von Metall und Chlorblei her.

Aus den letzten Versuchen dürfte klar hervorgehen, dass die Untersuchung fester Electrolyte bei verschiedenen Temperaturen mit Anwendung starrer Electroden nicht zu richtigen Resultaten führen kann, da infolge der verschiedenen Ausdehnungscoefficienten immer eine Aenderung in der Güte des Contactes eintreten muss.

Ich wandte mich daher jetzt dem Contact mittelst Flüssigkeiten zu. Ein directer Contact mit Quecksilber oder (von ca. 100° an) mit Rose'schem Metall erschien mir ungenügend, wie auch spätere Versuche (s. p. 713) bestätigten. Da Quecksilber schon weit unter seinem Siedepunkt langsam verdampft, ist dieses nicht verwendbar. Ich wandte daher die folgende definitive Versuchsanordnung an:

In die gepressten oder geschmolzenen Stücke (Cylinder von 12 mm Durchmesser und 4—10 mm Höhe) wurden parallel der Cylinderaxe zwei, je nach dem Versuchsstück verschieden weit von einander entfernte nicht ganz durchgehende Löcher gebohrt, deren Begrenzungsflächen mit einem Bleistift graphitirt wurden. Diese Stücke wurden in ein 11 cm hohes, 9 cm breites und ebenso langes, mit einer Thüre versehenes Luftbad gebracht. Durch den Asbestpappestöpsel eines Tubus im Luftbade wurden das Thermometer, der Thermoregulator und die Zuleitungsdrähte eingeführt. Letztere, dünne Platindrähte, befanden sich in Glasröhren und waren ausserhalb des Luftbades mit langen, zu der Kohlrausch'schen Brückenwalze führenden Kupferdrähten verbunden. Auf dem mit Asbestpappe belegten Boden des Luftbades stand ein kleines Gestell aus Eisendraht, auf dem ein Stückchen Asbestpappe lag. Auf dieser befand sich ein dünnes Glimmerplättchen und auf diesem endlich das Versuchsstück. In die graphitirten Bohrungen des letzteren wurde etwas Rose'sches Metall gebracht und nun das Luftbad bei geöffneter Thüre mit kleiner Flamme angeheizt. Nachdem das Rose'sche Metall geschmolzen war und etwa an den Wandungen hängende Luftblasen durch einen vorgewärmten dünnen Draht entfernt worden waren, wurden die Zuleitungsdrähte in dasselbe eingetaucht.

Mit dieser Anordnung konnte ich den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur ganz gut untersuchen. Der Uebergangswiderstand vom Rose'schen Metall zum Graphit kommt wohl im Vergleich zu den übrigen Widerständen nicht in Betracht. Würde auch das erstere nicht überall gleichmässig an dem Graphit anliegen, so würde letzterer doch die Electricität an alle Stellen der in Betracht gezogenen Contactflächen leiten. Ausserdem schützt die Graphitschicht den Electrolyten vor der Entstehung einer möglicher Weise schlecht leitenden chemischen Verbindung mit Bestandtheilen des Rose'schen Metalles, die bei höheren Temperaturen vielleicht eintreten könnte. Ob dieser Contact ein absolut guter ist, ob überhaupt ein solcher je erreichbar, mag dahingestellt bleiben; der von mir benutzte dürfte jedoch von den bis jetzt erreichten der beste sein.

Da sich im Laufe eines Tages der Gasdruck einige Male bedeutend änderte, schaltete ich bei einem Theile der Versuche zur Messung desselben (zum Zwecke der Regulirung) ein Differentialmanometer in die Gasleitung ein.

Ich untersuchte fast durchwegs solche Körper, welche äusserst wenig hygroskopisch sind und kein Krystallwasser enthalten. Im Folgenden theile ich nur einen Theil der zahlreichen Versuchsreihen mit, nämlich diejenigen, bei welchen die wesentlichen Verhältnisse am deutlichsten hervortreten.

Die erste Columnne gibt die Zeit „ z “, zu welcher die Ablesungen gemacht wurden, die zweite die Temperatur „ t “, die dritte den Werth der Leitfähigkeit „ L “. Die Einheit des letzteren ändert sich von Tabelle zu Tabelle. Da es sich bei meinen Untersuchungen nur um relative Werthe handelt, so genügt dies.

Da in den folgenden Versuchsreihen der Gang der Leitfähigkeit sowohl mit der Temperatur, als auch mit der Zeit beobachtet wurde, so mussten häufig Ablesungen gemacht werden, ehe das Luftbad und damit das Versuchsstück vollkommen constante Temperatur angenommen hatten. * neben der Zahl für „ t “ bedeutet, dass die Temperatur des Versuchsstückes wohl etwas (doch nicht viel) kleiner gewesen ist als das Thermometer anzeigte, ** das entgegengesetzte.

Chromsaures Blei

PbCrO_4 , als chemisch rein in geschmolzenen Stücken bezogen, wurde fein gepulvert und im kalten Zustande gepresst. Man erhielt sehr feste Stücke, die sich, nachdem sie gebohrt worden waren, sehr gut graphitiren liessen.

z	t	L	z	t	L
$12^h 7'$	208°	0,110	$3^h 6'$	339°	0,379
— 19	215	0,101	— 30	331	0,266
1 13	223,5	0,054	— 49	266	0,042
— 49	225,5	0,043	4 8	268	0,036
2 33	249,5	0,058	— 12	267	0,034
— 52	331	0,385	— 54	188	0,008

Man erkennt aus dieser Versuchsreihe, dass die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, wie dies sich bei Electrolyten ganz allgemein findet. Ausser dieser Zunahme mit der Temperatur bemerkt man jedoch noch eine starke Abnahme mit der Zeit, welche von verschiedenen Ursachen herrühren kann:

1) Von einer Verschlechterung des Contactes.

2) Von Körpern, welche dem festen Electrolyten beige-
mengt sind und die beim Erhitzen allmählich entweichen oder
sich verändern, z. B. an der Luft aufgenommenes Wasser, oder
beim Schmelzen des PbCrO_4 abgegebene Körper.

3) Von Veränderungen des Electrolyten selbst, von mole-
cularen Umlagerungen oder anderen Umsetzungen.

Um zu erkennen, in welchem Maasse die erste Ursache
eine Rolle spielt, untersuchte ich zwei gleiche Stücke PbCrO_4 ,
welche ich durch Auseinandersetzen eines längeren kalt ge-
pressten Cylinders erhielt, derart, dass ich zuerst mit dem
einen der beiden Stücke einen Versuch anstellte, denselben
mit frischem Rose'schen Metall wiederholte, hierbei gleich-
zeitig das zweite Stück ohne Rose'sches Metall im Luftbad
miterwärmte und endlich dieses zweite Stück untersuchte.

Die Entfernung der beiden Löcher war bei beiden Stücken
nahezu gleich gemacht, ebenso wie die Tiefe derselben und
die Dicke der Stücke selbst. Um möglichst einfache Verhält-
nisse zu haben, wurden die Contactflächen nicht graphitirt.
Die so erhaltenen Werthe genügen, um entscheiden zu können,
ob das zweite Stück nach dem Erwärmen so leitet, wie das
erste vor dem Erwärmen oder so, wie nach demselben, ob
also Contactänderungen oder Veränderungen des PbCrO_4 durch
Erwärmung die Abnahme der Leitfähigkeit verursachten.

A. Stück I

z	t	L
9 ^h 50'	152° (*)	0,149
— 55	162° (*)	0,235
10 4	218° (*)	0,852
— 9	223° (*)	0,786
— 26	258° (*)	0,923
— 32	298° (*)	1,632
— 35	303° (*)	1,667
— 40	304°	1,326
— 53	284° (**)	0,285
11 —	196° (**)	0,087

B. Stück I (wiederholte Untersuch.)

z	t	L
11 ^h 10'	155° (*)	0,010
— 21	234	0,498
— 37	310	2,077
12 —	239	0,235
— 5	200 (**)	0,099
— 31	240 (**)	0,266
1 34	317	1,326
— 50	238	0,177
— 57	194 (**)	0,053

C. Stück II

z	t	L
2 ^h 10'	160° (*)	unmessb. klein
— 19	200° (*)	0,053
— 53	234° (*)	0,130
— 58	287	0,136
3 11	313	0,724
— 27	238 (**)	0,111
— 39	180 (**)	0,010

Vergleicht man die Werthe des Versuches C mit denen von A, so erkennt man, dass durch die dem Versuch C vorausgegangene Erwärmung das Stück II ganz bedeutend an Leitfähigkeit verlor, so viel, dass die Differenz nicht durch verschiedene Dimensionen der beiden Stücke I und II erklärt werden könnte. Damit ist zunächst nachgewiesen, dass nicht die Verschlechterung des Contactes die Ursache der Leitfähigkeitsabnahme ist, sondern dass diese in der Erwärmung des Electrolyten liegt. Die Versuchsreihe B zeigt, dass nach dem Erkalten sich die ursprüngliche Leitfähigkeit auch bei gleich gutem Contact nicht wieder herstellt.

Um die zweite mögliche Ursache zu prüfen, untersuchte ich gefälltes PbCrO_4 als schönes gelbes Pulver und gleichzeitig geschmolzenes, bräunlichgelb aussehendes PbCrO_4 , und zwar direkt vor dem Versuch geschmolzenes, das nach dem Erkalten sofort gepulvert, gepresst, gebohrt und graphitirt wurde.

Damit ich diese beiden Stücke gleichzeitig untersuchen konnte, musste ich an der Versuchsanordnung eine kleine Aenderung vornehmen. Zunächst wurde durch den Tubus des Luftbades noch ein dritter Platindraht, ebenso wie die beiden anderen in dasselbe eingeführt; dieser wurde unten so gebogen (\sqcap), dass er gleichzeitig in je ein Loch der beiden Versuchsstücke eintauchte, während die beiden anderen Drähte in die zwei übrigen Bohrungen eingeführt wurden. Die drei langen Kupferdrähte, welche mit den Platindrähten verbunden waren, führten zu einer in nächster Nähe der Brückenwalze stehenden Wippe, welche so an die Brückenwalze angelegt war, dass letztere bei der einen Lage mit dem einen, bei der zweiten mit dem anderen Stück verbunden war. Die Messungen wurden so vorgenommen, dass vor und nach den Ablesungen an der Brückenwalze solche am Thermometer gemacht wurden und das Mittel aus diesen, sofern sie verschieden waren, notirt wurde. Zuerst wurde Stück I, dann II und hierauf wieder I gemessen und aus den beiden Ablesungen von I das Mittel genommen.

Stück I ist im kalten Zustande gepresst aus nicht geschmolzenem chromsauren Blei,

Stück II ist gleichfalls im kalten Zustande gepresst aus vorher geschmolzenem und gepulvertem PbCrO_4 .

Die Contactflächen beider Stücke wurden graphitirt.

z	t	I	II	z	t	I	II
		L	L			L	L
2 ^h 40'	184° (*)	0,724	0,087	3 ^h 54'	269°	1,174	1,326
— 44	200 (*)	1,083	0,266	4 9	271	0,724	0,818
— 51	207	1,000	0,887	— 33	286	0,587	0,539
3 8	215	1,000	1,273	— 54	265 (*)	0,250	0,220
— 8	215	0,887	1,105	5 24	354	2,226	2,846
— 28	237	1,326	2,030	6 —	288	0,190	0,163
— 33	241	1,273	1,564	— 25	210	0,020	unmessbar klein
— 41	252	1,128	1,222	7 18	342	1,151	1,358
— 45	252	0,942	0,961	— 30	220 (**)	0,026	unmessbar klein

Aus dieser Versuchsreihe ist zu erkennen:

1) Sowohl das gefällte wie das direct vor dem Versuch geschmolzene PbCrO_4 zeigen die Abnahme der Leitfähigkeit bei constanter höherer Temperatur mit der Zeit.

2) I leitet anfangs viel besser als II, verliert jedoch rascher an Leitfähigkeit als II und wird schlechter leitend als dieses; nachdem beide Stücke höheren Temperaturen ausgesetzt worden waren, leiten sie ungefähr gleich gut.

Durch diesen Versuch ist die Ursache 2) zum mindesten sehr unwahrscheinlich gemacht.

Um Näheres über die dritte Ursache zu erfahren, wurden noch eine Anzahl von Versuchen mit vorher geschmolzenem PbCrO_4 gemacht, von welchen ich im Folgenden nur einen Theil angeben werde.

Um zunächst den Einfluss der Temperatur, bei der das Pressen stattfindet, zu erkennen, untersuchte ich PbCrO_4 , das bei 305° gepresst worden war. Die Contactflächen wurden graphitirt.

z	t	L
1 ^h 56'	146°	0,010
2 16	192 (*)	0,066
— 42	250 (*)	0,277
— 57	252	0,217
3 10	332	1,45
— 52	331	0,77
4 10	254 (**)	0,09

Das Warmpressen verhindert also hiernach die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit nicht.

Die folgenden Versuchsreihen sollen zeigen, wie sich ein hoch erhitztes Stück verhält, wie frisches Graphitiren auf die Leitfähigkeit einwirkt, ob bei wiederholtem Versuch die Leit-

fähigkeit mit der Zeit noch weiter sinkt und endlich, ob die Leitfähigkeit eine bessere ist, wenn das Versuchsstück nach mehreren Tagen wieder untersucht wird, ob also eine theilweise Rückbildung des ursprünglichen Zustandes stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde bei 345° gepresstes PbCrO_4 nach dem Bohren in einem Schmelztiegel mittelst einer Gebläseflamme einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher es gerade zu schmelzen anfang. Nach dem Erkalten wurden die Contactflächen graphitirt und hierauf Versuch A angestellt. Nun wurde das Versuchsstück aus dem Luftbad genommen und nachdem das Rose'sche Metall ausgeschüttet, frisch graphitirt. Nachdem die obere Fläche des Stückes abgeschmirgelt worden war, wurde frisches Rose'sches Metall eingebracht und der Versuch B angestellt. Nach acht Tagen wurde das Stück frisch graphitirt und mit Rose'schem Metall versehen wieder untersucht (C) und am folgenden Tage dies wiederholt (D).

Versuch A.			Versuch B.		
<i>z</i>	<i>t</i>	<i>L</i>	<i>z</i>	<i>t</i>	<i>L</i>
9 ^h 46'	148°	0,195	4 ^h 38'	166° (*)	0,031
10 14	147	0,144	— 50	194	0,071
— 41	222	0,704	5 32	337	1,155
— 49	250	1,028	Versuch C.		
11 5	257	0,866	3 ^h 10'	207° (*)	203 0,2547
11 11	317 (*)	1,941	— 12	220 (*)	248 0,3298
— 40	333 (**)	1,584	— 15	226 (*)	260 0,3514
12 3	332	1,427	— 30	232	224 0,2887
— 32	335	1,342	— 53	337	592 1,451
1 20	335	1,273	4 19	221	160 0,1905
— 46	245 (**)	0,235	Versuch D.		
2 14	194	0,070	9 ^h 29'	232°	190 0,2346
— 28	248	0,232	10 32	225	152 0,1793
— 42	242,5	0,203	— 42	278	300 0,4286
3 6	333	1,049	1 7	271	220 0,2821
— 56	252	0,229	4 25	294	300 0,4286
4 15	197 (**)	0,064	— 58	258	163 0,1947
			6 19	233	103 0,1148

Aus den Versuchen geht Folgendes hervor:

1) Auch bis zum Schmelzpunkt erhitztes PbCrO_4 zeigt bedeutende Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit.

2) Nachdem bei auf- und absteigender Temperatur eine Versuchsreihe ausgeführt worden, sinkt die Leitfähigkeit nicht mehr bedeutend, wenn gleich darnach ein weiterer Versuch angestellt wird.

3) Durch frisches Graphitiren ist eine bedeutende Besserung der einmal gesunkenen Leitfähigkeit nicht bemerkbar.

4) Nachdem das Versuchsstück acht Tage an der Luft gelegen hatte, zeigte es eine bedeutend höhere Leitfähigkeit, die nach 3) nicht vom besseren Contact herrühren kann. Dieselbe erreichte nicht den ursprünglichen Werth und nimmt wieder mit der Zeit ab. Es muss darnach, wenn die Leitfähigkeitsänderung des PbCrO_4 , nachdem es höheren Temperaturen ausgesetzt gewesen, von molecularer Umlagerung herrührt, letztere sich mit der Zeit zurückbilden.

Noch einen Versuch mit PbCrO_4 will ich angeben, der den Einfluss des Graphitirens und gleichzeitig das Verhalten von geschmolzenen Stücken zeigen soll.

In ein im Porzellantiegel geschmolzenes und erstarrtes Stück wurden Löcher gebohrt, die zunächst nicht graphitirt wurden.

z	t	L
9 ^b 53'	250°	0,255
10 10	251,5	0,232
— 25	316	0,689
11 39	250	0,151

Das Rose'sche Metall wurde herausgeschüttet und nach dem Erkalten wurden die Contactflächen graphitirt.

12 ^b —'	200° (*)	0,220
— 14	245 (*)	0,522
— 32	319	1,688
1 50	244	0,383
2 14	318	1,469

Hieraus ist ersichtlich, dass auch das geschmolzene PbCrO_4 eine, wenn auch nicht so bedeutende Abnahme der Leitfähigkeit zeigt, wie das gepresste, und dass der Einfluss der Graphitschicht ein sehr bedeutender ist, z. B.

bei 250° ohne Graphitschicht Leitfähigkeit = 0,151

„ 245 (*) mit „ „ = 0,522

Trotz der zahlreichen Versuche, welche ich mit PbCrO_4 anstellte, möchte ich jetzt noch keinen Schluss auf die wahre Ursache der Leitfähigkeitsverminderung bei constanter höherer Temperatur ziehen. Soviel dürfte jedoch aus den Untersuchungen hervorgehen, dass sie sehr wahrscheinlich im Electrolyten selbst liegt, ob sie in molecularen Umlagerungen oder anderen Umsetzungen liegt, soll vorest noch unbeantwortet bleiben.

Chlorblei

wurde im krystallinischen und im amorphen Zustande untersucht.

Krystallinisches PbCl_2 wurde kalt gepresst, gebohrt und graphitirt.

z	t	L
10 ^h 35'	110°	0,042
11 10	261	0,263
— 57	261,5	0,263
12 45	318'	1,525
2 50	318	1,273
3 45	262	0,471

Man erkennt hieraus, dass die Leitfähigkeit eines PbCl_2 -Stückes bei einer bestimmten Temperatur nach vorausgegangenem stärkeren Erhitzen desselben bedeutend grösser ist als bei der gleichen Temperatur ohne vorausgegangenem stärkeren Erhitzen. Dieses Verhalten ist dem von PbCrO_4 gerade entgegengesetzt. Um es besser hervortreten zu lassen, wurde, nachdem das Rose'sche Metall ausgegossen war, das untersuchte Stück im Thermostat so stark erhitzt, dass es gerade weich wurde. Nach dem Erkalten wurde es frisch graphitirt und hierauf untersucht.

z	t	L
2 ^h 18'	196° (*)	0,429
3 34	256 $\frac{1}{2}$	1,381
4 47	307	3,255
5 34	329	4,443
6 51	262 $\frac{1}{2}$	1,564

Dasselbe Stück am nächsten Tage untersucht, ergab:

10 ^h 36'	255°	1,273
— 43	255	1,273
11 8	273	2,145
— 58	280	2,322
12 27	324	4,299
2 8	268 (**)	1,857
— 40	257 $\frac{1}{2}$	1,309

Hieraus ergibt sich, dass durch das starke Erhitzen die Leitfähigkeit sich bedeutend vergrössert hat. Gleichzeitig bemerkt man, dass sich nach demselben diese nur noch äusserst wenig ändert.

Dass der grosse Unterschied der Leitfähigkeit des kalt gepressten und erhitzten Stückes von Volumänderungen allein herrührt, erscheint mir sehr unwahrscheinlich, ebenso, dass er

allein durch grössere Innigkeit des Contactes zwischen den einzelnen im kalten Zustande zusammengepressten Pulvertheilchen verursacht wird.

Die durch vorausgegangenes Erhitzen hervorgerufene Zunahme der Leitfähigkeit zeigt auch der folgende Versuch mit amorphem PbCl_2 , das kalt gepresst, gebohrt und graphitirt wurde.

z	t	L
$4^h 22'$	276^0	0,2858
— 42	324	0,9231
5 6	332	1,762
— 43	259 (*)	0,4085

Um zu sehen, ob der Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur für krystallinisches und amorphes PbCl_2 derselbe ist oder ob diese beiden Modificationen sich in Bezug auf electrische Leitfähigkeit verschieden verhalten, wurden aus amorphem und krystallinischem PbCl_2 (letzteres wurde vor dem Pressen fein gepulvert) zwei Stücke gepresst, die etwa gleich stark gemacht und mit gleichen ungefähr gleichweit auseinander gelegenen Bohrungen versehen wurden. Die Contactflächen wurden graphitirt.

I amorphes PbCl_2 kalt gepresst,

II krystallin. „ „ „

		I				II	
z	t	L	L	z	t	L	L
$10^h 58'$	112^0	unmessb. klein	unmessb. klein	$3^h 59'$	350^0	11,35	10,67
11 17	167	0,047	0,058	4 6	351	18,21	12,25
— 44	205	0,205	0,299	— 31	322	7,696	6,43
— 56	233	0,493	0,709	— 53	219 (**)	1,778	1,439
12 14	251	0,802	1,247	6 10	221	1,564	1,222
— 40	303	2,922	4,128	— 50	163	0,515	0,379
1 8	318	4,882	5,897	— 57	112 (**)	0,111	0,093
3 18	319	5,897	5,667	7 9	253 (*)	2,650	1,985
3 33	350 (*)	9,67	8,08				

Wie hieraus ersichtlich, leitet das aus krystallinischem PbCl_2 hergestellte Stück anfangs etwas besser als das aus amorphem PbCl_2 , während nach stärkerem Erwärmen letzteres besser leitet als ersteres und diese bessere Leitfähigkeit auch beibehält. Eine Zunahme der Leitfähigkeit durch das Erwärmen ist sowohl bei dem amorphen wie bei dem krystallinischen PbCl_2 bemerkbar, bei ersterem stärker als bei letzterem. — Dass diese Zunahme der Leitfähigkeit eine bleibende ist, geht aus folgendem, vier Tage später angestellten Versuche hervor:

Die Löcher der beiden Stücke des letzten Versuches wurden frisch ausgebohrt und graphitirt; durch das Ausbohren wurden dieselben etwas, doch nicht viel, vergrößert und damit auch die electrische Leitfähigkeit; bei Stück I sprangen hierbei an der oberen Fläche, zwischen den beiden Löchern, kleine Stücke ab, wodurch bei diesem auch eine Querschnittsverminderung und damit Vergrößerung des Widerstandes eintreten musste. Die folgenden Zahlen zeigen dementsprechend auch, dass II gegen die letzterhaltenen Werthe etwas besser leitet, I nicht.

		I		II	
z	t	L		L	
$9^h 50'$	180°	0,177		0,205	
10 4	164	0,515		0,515	
— 53	247	2,077		2,571	
11 35	321	6,407		8,434	
12 —	854	17,56		21,6	
— 57	355	24,9		27,1	
3 19	233	2,030		2,774	
— 38	234	2,030		2,704	
— 57	232	1,857		2,509	

Man erkennt hieraus, dass die Zunahme der Leitfähigkeit eine bleibende ist und dass letztere durch weiteres Erwärmen immer noch zunimmt.

Dass die bleibende Zunahme der Leitfähigkeit beim Erhitzen nicht von Volumänderung oder vielleicht von der Einstellung leitender Theilchen in die Strombahn herrühre, zeigt folgender Versuch:

Zwei Stücke $PbCl_2$ wurden gleichzeitig untersucht: Das eine (I) wurde hergestellt aus einem Pulver, das durch Zerreiben von geschmolzenem amorphen $PbCl_2$ in einer Reibschale erhalten wurde, das andere (II) aus gewöhnlichem amorphen $PbCl_2$. Beide wurden kalt gepresst und hatten nahezu gleiche Dimensionen. Sowohl das Pulver als auch das gepresste Stück von I sahen etwas gelblicher aus als die von II. Die Contactflächen wurden graphitirt.

		I		II				I		II	
z	t	L		L		z	t	L		L	
$12^h 14'$	145°	0,177	0,026	$4^h 20'$	$354^\circ (**)$	14,15		6,246			
— 45	242	2,030	0,429	4 54	328	11,50		4,650			
1 10	241	1,985	0,418	5 10	297 (**)	6,692		2,817			
2 41	$240\frac{1}{2}$	1,817	0,418	— 29	238	2,636		1,105			
3 11	$242\frac{1}{2}$	1,941	0,449	6 1	233	2,226		0,908			
— 36	298	5,250	1,703	— 36	147	0,399		0,177			
— 59	338	9,417	3,651	7 20	127	0,233		0,105			

Sowohl I als II. zeigen nach dem stärkeren Erhitzen grössere Leitfähigkeit als vorher. Von 12^h 45' bis 3^h 11', also ca. 2¹/₂ Stunden, wurden die Versuchsstücke auf nahezu gleicher Temperatur erhalten; eine bedeutendere Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit hierdurch ist bei beiden Stücken nicht bemerkbar; II scheint etwas besser zu leiten als vorher, I nicht; dies kann auch durch Nebenumstände verursacht sein. Vergleicht man die Werthe von I und II miteinander, so bemerkt man, wie nach den vorausgehenden Versuchen zu erwarten war, dass das aus geschmolzenem PbCl₂ hergestellte Stück bedeutend besser leitet als das andere. Die Differenzen sind so bedeutend, dass sie nicht von den verschiedenen Dimensionen der beiden nahezu gleichgrossen Stücke kommen können. Ferner sieht man, wie gleichfalls zu erwarten war, dass die Zunahme der Leitfähigkeit bei II eine relativ viel grössere ist als die bei I.

Aus diesen Versuchen mit PbCl₂ dürfte hervorgehen, dass die Leitfähigkeit desselben auch von seiner Modification abhängt und dass sich diese Modification mit der Temperatur oder wenigstens innerhalb gewisser Temperaturen bleibend ändert.

Einen viel grösseren Unterschied der krystallinischen und amorphen Modification in der electrischen Leitfähigkeit als Chlorblei zeigt

Bromblei.

Ich untersuchte wie bei PbCl₂ gleichzeitig:

I krystallinisches PbBr₂, das erst gepulvert und dann gepresst wurde,

II amorphes gepresstes PbBr₂; beide mit graphitirten Contactflächen.

Das Aussehen der beiden Stücke war verschieden. Die krystallinischen Pulvertheilchen scheinen durch den Druck besser zusammengewachsen zu sein, als die amorphen. Wenn die beiden Stücke auch unter annähernd gleichem Druck gepresst worden waren, so kann die Lagerung der Molecüle in beiden Fällen doch eine verschiedene sein und es ist leicht möglich, dass diese auf die Leitfähigkeit einwirkt. Ueberhaupt scheint mir die Art des Pressens der Pulver auf die Leitfähigkeit von nicht unbedeutendem Einflusse zu sein, ganz abge-

sehen von der grösseren Zahl der leitenden Theilchen eines stärker gepressten Pulvers im gleichen Volumen.

z	t	I	II
		L	L
9 ^b 33'	120°	0,042	unmessb. klein
53	175	0,266	"
10 4	175	0,366	"
40	212	1,299	0,047
11 —	234	3,444	0,105
19	236	4,263	0,111
32	270 (*)	11,50	0,504
43	303 (*)	27,18	1,857
12 17	322	45,0	6,63
46	321	43,86	12,25
1 6	316	38,25	11,72
2 45	306	30,25	8,804
4 23	273	12,70	2,030
5 13	234	0,692	0,191
34	173	2,448	unmessb. klein
41	125	0,818	"
46	118	0,724	"
56	176	2,704	"

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das aus krystallinischem PbBr_2 hergestellte Stück I bedeutend besser leitet als Stück II, ganz besonders bei weniger hohen Temperaturen. Nachdem beide Stücke höheren Temperaturen ausgesetzt waren, leiten beide besser, I besonders bei tieferen, II besonders bei höheren Temperaturen.

Jodblei

Aehnlich wie mit PbCl_2 und PbBr_2 habe ich mit PbJ_2 eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, doch will ich dieselben hier nicht anführen, da sich PbJ_2 weniger gut graphitiren liess und sich auch in demselben das Rose'sche Metall an seiner Oberfläche stark veränderte. Ich will nur erwähnen, dass ich Leitfähigkeit erst von ca. 200° an constatiren konnte, während PbCl_2 und PbBr_2 , obgleich deren Schmelzpunkt höher als der von PbJ_2 liegt, schon viel früher leiten. Einen sehr bedeutenden Unterschied der Leitfähigkeit der krystallinischen und amorphen Modification konnte ich nicht constatiren.

Bleioxyd.

Ich untersuchte gleichzeitig ein Stück, das bei ca. 360° (I) und eines, das kalt (II) gepresst worden war. Die Dimensionen der beiden Stücke wurden möglichst gleich gemacht.

z	t	I	II
		L	L
11 ^b 20'	108°	0,031	unmessbar
— 40	210 (*)	0,136	0,042
12 31	228	0,250	0,070
2 20	222	0,227	0,053
— 49	264	0,724	0,227
— 58	271	0,818	0,299
3 45	331	5,02	2,030
4 11	357	9,31	5,536
— 38	331	5,90	3,202
5 43	272	1,50	0,724

Am nächsten Tage wurde mit demselben Stück noch eine Versuchsreihe angestellt:

2 ^b 5'	284° (*)	1,817	0,961
3 21	287	1,924	1,041
4 48	325 (**)	4,882	2,571
5 25	273 (*)	1,381	0,695
6 16	268	1,128	0,600
— 44	315	3,405	2,058
7 25	225 (**)	0,342	0,149

Hieraus geht hervor, dass beide Stücke, nachdem sie stark erhitzt worden, besser leiten als vorher (ähnlich wie Chlorblei) und dass diese bessere Leitfähigkeit auch noch am nächsten Tage ungefähr in gleicher Grösse vorhanden war. Durch Vergleich der beiden Reihen I und II erkennt man, dass das warm gepresste Bleioxyd relativ nicht mehr so viel an Leitfähigkeit zunimmt, als das kalt gepresste, wie auch zu erwarten war.

Ausser den bis jetzt angeführten untersuchte ich noch eine Reihe anderer Körper, wenn auch nicht so ausführlich wie diese.

Leicht schmelzbares Glas (gewöhnliches Glasrohr) wurde, nachdem es in einer Reibschale gepulvert worden, im kalten Zustande gepresst. Das herausgedrückte Stück zerfiel zwischen den Fingern wieder zu Pulver; dagegen erhielt ich, als ich bei 330° presste, ein festes Stück, das ich bohren konnte und das ich, nachdem es graphitirt worden, untersuchte. Hierdurch ist nachgewiesen, dass das Glas bei 330° sehr viel plastischer ist als bei Zimmertemperatur. Bei 350° konnte ich noch keine Leitfähigkeit bei demselben messen, doch fand ich, nachdem ich das Thermometer aus dem Luftbad herausgenommen und letzteres stärker erhitzt hatte, eine relativ sehr grosse. Nach diesem Versuch brachte ich das gepresste Glaspulver in die Gebläseflamme und erhitzte es so lange, bis

es glasiges Aussehen hatte. Dabei nahm es ausserordentlich stark an Volumen ab. Als ich nun dieses Stück untersuchte, fand ich bei ca. 300° messbare Leitung, trotzdem die Contactflächen sehr klein und die Dicke des vom Strom durchflossenen Glases relativ gross waren.

Bleiborot leitet im festen Zustande bis ca. 340° fast gar nicht, dagegen ganz vorzüglich bei höheren Temperaturen, wenn es plastisch zu werden beginnt.

Ganz ähnlich verhält sich doppelchromsaures Kalium, das bei ca. 310° anfängt merkbar zu leiten.

Chromsaures Kalium (gelbes) zeigt bei 350° noch keine Leitfähigkeit. Wird dasselbe jedoch sehr stark erhitzt, so ist ganz deutlich eine solche bemerkbar. Um mich zu überzeugen, ob nicht bei der hohen Temperatur durch irgend einen Nebenschluss die geringe Leitfähigkeit hervorgerufen wurde, brachte ich einen der dünnen Platindrähte ausser Contact mit dem Rose'schen Metall, wodurch der Widerstand sofort unmessbar gross wurde.

Ganz ähnliches Verhalten wie gelbes chromsaures Kalium zeigten:

Schwefelsaures Kalium, das bei 350° gepresst worden war. Bei sehr hohen Temperaturen leitet dasselbe besser als chromsaures Kalium.

Ultramarin. Dieses leitet innerhalb der angewandten Temperaturen etwas besser als chromsaures, aber schlechter als schwefelsaures Kalium.

Borsaures Kobalt, welches besser als Ultramarin, aber schlechter als schwefelsaures Kalium leitet, und endlich

Gemahlener Flusspath, der bei 350° gepresst wurde und dessen Leitfähigkeit ungefähr zwischen der des borsauren Kobalt und des schwefelsauren Kalium gefunden wurde.

Eisenoxyd (kalt gepresst) zeigt bei 300° deutlich Leitung, die langsam mit der Temperatur zunimmt. Bei starkem Erhitzen steigt die Leitfähigkeit ziemlich bedeutend.

Bei Wismuthoxyd konnte ungefähr von 310° an Leitung constatirt werden.

Chlornatrium lässt sich im kalt gepressten Zustand nicht gut graphitiren. Obgleich dasselbe vor dem Pressen aus-

geglüht worden, zeigt die Versuchsreihe anfangs eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit, die vielleicht dem allmählichen Verschwinden der durch wiederaufgenommenes Wasser hergestellten NaCl-Lösungen zuzuschreiben ist. Bei höheren Temperaturen leitet es relativ gut.

Eine Leitung von Kieselsäureanhydrid und Aluminiumoxyd (beide kalt gepresst) war bei den Temperaturen, welche bei meiner Versuchsanordnung erreicht werden konnten, nicht zu constatiren.

Aus den vorstehenden Versuchen geht zunächst hervor, dass die Bestimmung der Leitfähigkeit fester Electrolyte des unvollkommenen Contactes wegen eine sehr unsichere ist; ich habe aus diesem Grunde die ursprünglich gehegte Absicht, absolute Werthe der Leitfähigkeit zu bestimmen, um in Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaften dieser Körper Schlüsse auf die Theorie der Electrolyse zu ziehen, aufgegeben und mich darauf beschränkt, relative Werthe der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und von verschiedenen Modificationen zu bestimmen.

Bei der Untersuchung festen chromsauren Bleis ergab sich eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit bei constanter höherer Temperatur, eine Abnahme, welche um so deutlicher auftritt, je höher das Versuchsstück erwärmt wird. Dieselbe rührt wahrscheinlich von molecularen Umlagerungen her, welche bei höheren Temperaturen in den festen Stücken auftreten.

Chlorblei, Bromblei, Bleioxyd leiten bei einer bestimmten Temperatur bedeutend besser, wenn sie vorher höheren Temperaturen ausgesetzt worden waren. Diese Zunahme dürfte gleichfalls auf moleculare Umlagerungen zurückzuführen sein.

Während aus den oben angeführten Versuchen von Beetz, S. P. Thompson und Kohlrausch folgt, dass sobald moleculare Umlagerungen in einer Verbindung auftreten, die Leitfähigkeit sich ändert, so habe ich bei chromsaurem Blei, Chlorblei, Bromblei und Bleioxyd umgekehrt aus Aenderungen in der Leitfähigkeit auf moleculare Umlagerungen zu schliessen gesucht.

Chlorblei ist unterhalb seines Schmelzpunktes höchst plastisch; desgleichen Brom- und Jodblei. Bei den beiden letzteren kann man die Plasticität schon weit vor ihrem Schmelzpunkt leicht bemerken, wenn man einen Stichel in die im Luftbad erhitzten Stücke eindrückt. Das von Grätz¹⁾ bei einem Theil der von ihm untersuchten Electrolyte gefundene Resultat, dass der Schmelzpunkt in Bezug auf Leitfähigkeit kein ausgezeichneter Punkt ist, dürfte durch dieses Verhalten, wenigstens für die oben angegebenen Körper, sich erklären.

Es ist einleuchtend, dass die Art des Pressens der Pulver, die Innigkeit des Aneinanderhaftens der einzelnen Pulvertheilchen von sehr grossem Einfluss auf die electricische Leitfähigkeit ist. Es wäre möglich, dass die bleibende Zunahme der Leitfähigkeit von festem Chlorblei etc. durch Erhitzen auf grössere Innigkeit der Berührung der einzelnen Theilchen zurückzuführen ist, sowie die Abnahme der Leitfähigkeit von PbCrO_4 bei höheren Temperaturen mit der Zeit auf Verringerung dieser Innigkeit. Diese Erklärungsweise würde allerdings voraussetzen, das sich geschmolzenes und hierauf gepulvertes Chlorblei bei ungefähr gleichem Druck viel inniger zu festen Stücken verbindet als gefälltes, da der Versuch mit geschmolzenem und gefälltem PbCl_2 eine viel grössere Leitfähigkeit des ersteren als des letzteren zeigte.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann für die gütige Unterstützung, welche er mir im Laufe dieser Arbeit hatte zu Theil werden lassen, den wärmsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Privatdocent Dr. Ebert bin ich zu vielem Dank verpflichtet.

Physik. Inst. der Univ. Erlangen im Januar 1891.

1) Grätz, Wied. Ann. 40. p. 29. 1890.

III. *Ueber den Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens und Nickels; von P. Bachmetjew.*

Durch die Versuche von W. Thomson ist festgestellt worden, dass in einem zur Hälfte durch eine Magnetisirungsspirale magnetisirten Eisendraht beim Erwärmen der Contactstelle des unmagnetisirten und magnetisirten Theiles von ersterem zu letzterem durch die Contactstelle ein Thermostrom fliesst, bei transversaler Magnetisirung aber vom transversal magnetisirten zum nicht magnetisirten, demgemäss auch in einem in einer Hälfte transversal, in der anderen longitudinal magnetisirten Draht von ersterer zu letzterer. — Nickel zeigte in letzterem Falle gerade das entgegengesetzte Verhalten.

Diese Versuche wurden an Eisenstäben von Strouhal und Barus mit stärkeren magnetisirenden Kräften bestätigt, wenn auch die thermoelectromotorische Kraft stets sehr gering war.

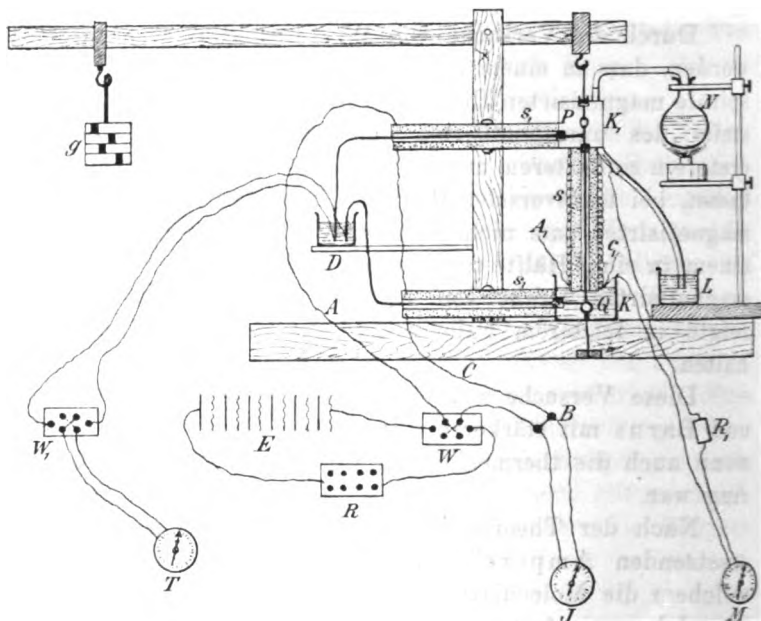
Nach der Theorie der Molecularmagnete oder der sie ersetzenden Ampère'schen Ströme würde also Eisen, in welchem die Molecularmagnete axial stehen, gegen solches, in welchem sie äquatorial oder transversal stehen, thermoelectrisch positiv sein. Hierauf könnte auch das verschiedene thermische und electriche Leitungsvermögen des magnetisirten und unmagnetisirten Eisens und Nickels beruhen.

Ganz analog verhalten sich gespannte und nicht gespannte Eisen- und Nickeldrähte gegeneinander. Der bei Erwärmung der Contactstelle erzeugte Thermostrom fliesst in ersteren von einem gewöhnlichen zu einem gespannten Theile, im Nickel umgekehrt.

Da nun nach Joule gewöhnliche Eisendrähte sich beim Magnetisiren verlängern, gedehnte weniger, noch stärker gedehnte sich aber verkürzen, und umgekehrt Nickeldrähte, so lag die Vermuthung nahe, dass der beim Erwärmen der Contactstelle von unmagnetisirtem zum magnetisirten Eisen

erzeugte Thermostrom sich beim Dehnen des letzteren bis zu Null vermindern und dann umkehren würde. Die folgenden Versuche bestätigen diese Voraussetzung.

Zum Spannen von Drähten diente derselbe Apparat, welchen ich in einer früheren Abhandlung¹⁾ beschrieben habe, nur war derselbe jetzt aus Holz gemacht.



Der zu untersuchende Draht (s. Fig.) hing in der 358 mm langen Spirale *S*, welche aus Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser in zwei Lagen zu 225 Windungen gewunden war. Dieser Eisendraht war bei *P* und *Q* ringförmig gebogen; über und unter *P* und *Q* wurden Kupferdrähte angelöthet. Das Ende *P* befand sich in einer von allen Seiten geschlossenen runden Messingbüchse, von deren Boden der Eisendraht mittelst Kautschukkorke isolirt wurde; zwei gleich dicke horizontale Eisendrähte wurden bei *P* und *Q* etwas unter bez. über den ringförmigen Enden angelöthet; zwischen die verticalen und die horizontalen Eisendrähte wur-

1) P. Bachmetjew, Exner's Rep. 26. p. 137. 1890.

den je 10 mm lange Kupferdrähte zwischengelöthet, damit der verticale Draht während der Magnetisirung den horizontalen Eisendrähften keinen Magnetismus mittheilen konnte.

Die horizontalen Eisendrähfte wurden in ähnliche Spiralen S_1 eingeschlossen; ihre Enden, an welche Leitungsdrähfte angelöthet waren, welche durch einen Commutator mit einem Rosenthal'schen Galvanometer in Verbindung standen, befanden sich in einem Glasgefässe D mit kaltem Wasser ($t = 10^\circ$).

Das untere Ende des verticalen Eisendrahtes hing ebenfalls in einem Gefässe K mit kaltem Wasser ($t = 10^\circ$) und mit einem seitlichen Tubulus, durch dessen Kautschukkork einer der horizontalen Eisendrähfte ging. In die Büchse K_1 trat Wasserdampf aus dem Kolben N ein und verdichtete sich nachher in dem Kühler L .

Zur Magnetisirung wurde eine aus sechs grossen Elementen bestehende Chromsäuretauchbatterie E benutzt. Der magnetisirende Strom ging durch einen Rheostaten R , durch den Commutator W , dann durch den Draht A , durch beide horizontale Spiralen und den Draht C zum kleinen Wiedemann'schen Galvanometer J und in die Batterie zurück. Da er sehr stark war, wurde in B eine Brücke eingeschaltet.

Zur Messung des Magnetismus des verticalen Drahtes benutzte ich die Methode der Inductionsströme.¹⁾ Zu diesem Zwecke wurde auf die magnetisirende Spirale S der ganzen Länge nach eine Lage dünnen Kupferdrahtes ($2r = 0,5$ mm) gewickelt, dessen Enden unter Einschaltung eines für jeden Draht geeignet abzuändernden Widerstandes mit einem grossen Wiedemann'schen Galvanometer M mit regulirbarer Dämpfung verbunden wurden. Der Einfluss der Magnetisierungs-spule allein auf die Grösse des Inductionsstromes wurde nach Entfernung des Drahtes aus der Spule bestimmt und von den Werthen für Inductionsströme, die beim Magnetisiren der Drähfte erhalten wurden, abgezogen.

Der beim Schliessen und Oeffnen des Magnetisierungsstromes (aber immer in einer Richtung) entstehende Induc-

1) P. Bachmetjew, Exner's Rep. 27. p. 147. 1891.

tionsstrom sei j , derjenige, welcher beim ersten Schliessen des Magnetisierungsstromes (aber in entgegengesetzter Richtung) entsteht, j_1 , wobei j und j_1 frei vom Einflusse der Magnetisierungsspule sind. So erhalten wir:

$$M_s = \frac{j_1 + j}{2} \cdot K, \quad M_v = j \cdot K, \quad M_r = \frac{j_1 - j}{2} \cdot K,$$

wo M_s den totalen ($M_v + M_r$), M_v den verschwindenden und M_r den permanenten Magnetismus bedeutet; K ist eine Constante, welche im weiteren fortgelassen wird.

Alle Drähte wurden vor den Versuchen zuerst mit dem grössten spannenden Gewichte belastet, um eine mögliche Gleichheit der horizontalen und verticalen Drähte unter sich zu erhalten.

Der allgemeine Gang der Versuche war wie folgt:

Nach etwa 10 Minuten langem Durchleiten von Wasserdampf durch die Büchse K_1 wurde der Commutator W_1 geschlossen, wobei stets ein, wenn auch sehr schwacher Thermostrom entstand, welcher wahrscheinlich vom permanenten Magnetismus herrührte. Darauf wurde der magnetisirende Strom mehrere Mal durch den Commutator in entgegengesetzter Richtung geschlossen, bis sich nach dem Oeffnen die Ablenkung im Galvanometer T nicht mehr änderte.

Der magnetisirende Strom wurde darauf wiederholt (je 4 Mal) geschlossen und die Ablenkung jedesmal notirt. Der Commutator W_1 wurde stets nach derselben Richtung geschlossen; durch den Commutator W geschah die Magnetisierung auch in entgegengesetzter Richtung; aber irgend eine Aenderung der beobachteten Grössen fand nicht statt. Endlich wurde die Stärke des magnetisirenden Stromes am Galvanometer J und die Stärke der Inductionsströme am Galvanometer M abgelesen. Nach diesen Versuchen wurde mit einem anderen magnetisirenden Strome in ähnlicher Weise operirt, etc.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen, wobei der Eisendraht gespannt wurde, blieb die Stärke des magnetisirenden Stromes constant, während das spannende Gewicht variirt wurde. Im Allgemeinen blieb dabei der Gang der Versuche derselbe, wie in der oben erwähnten Versuchsreihe.

Die unten angeführten Tabellen enthalten die dabei erhaltenen Resultate mit ausgeglühten Eisen-, resp. Nickel-drähten; dabei bedeutet: J die Stärke des magnetisirenden Stromes, T die Stärke des thermoelectrischen Stromes, während M_n , M_v und M_r die oben angeführte Bedeutung haben. Alle diese Grössen sind in Scalentheilen ausgedrückt. g bedeutet das spannende Gewicht in Kilogrammen, welches berechnet worden ist, d. h. als ob es unmittelbar am Drahte befestigt wäre.

a bedeutet den Ausschlag im Galvanometer T vor der Magnetisirung des Drahtes, b , nachdem der magnetisirende Strom geschlossen wurde, c , nachdem derselbe geöffnet wurde.

Tabelle I.

Ausgeglühter Eisendraht, $2r = 1,6$ mm,
 $g = 0$, $t_1 = 97^\circ$, $t_0 = 0^\circ$ (Eis).

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
142	95	35	60	58	82	56	24	26
				56	81	54	25	27
				54	74	48	20	26
				48	70	48	22	22
				Mittel			24	

Tabelle II.

Dasselbe.

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
87	88	29	59	48	64	50	16	14
				50	69	56	19	13
				56	71	57	15	14
				Mittel			15	

Tabelle III.

Dasselbe.

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
50	81	21	60	57	65	57	8	8
				57	66	59	9	7
				59	68	60	9	8
				Mittel			8	

Tabelle IV.

Dasselbe.

J	M_n	M_r	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
25	62	13	49	59	62	58	3	4
				58	61	59	3	2
				59	62	58	3	4
				Mittel			3	

Hieraus folgen die Mittelwerthe:

Tabelle V.

J	M_r	T	$\frac{T}{M_r^2}$	$\frac{T}{J}$
142	35	24	0,011	0,169
87	29	15	0,015	0,172
50	21	8	0,018	0,160
25	13	8	0,018	0,12

Eine zweite ganz analoge Beobachtungsreihe ergab:

Tabelle VI.

J	M_r	T	$\frac{T}{M_r^2}$	$\frac{T}{J}$
113	32	20	0,020	0,177
66	24	12,5	0,021	0,189
49	20	8,5	0,021	0,173

Demnach wächst der thermoelectrische Strom mit der Magnetisirungskraft, und zwar etwas langsamer als die Quadrate des verschwindenden Magnetismus und direct proportional der Stärke des magnetisirenden Stromes.

Dieses Gesetz gilt natürlich je nur für einen und denselben Draht.

Wurde die Leitung zum Galvanometer T geöffnet, so wurde die Nadel desselben nicht abgelenkt, secundäre Ursachen waren also ausgeschlossen.

Bei Belastung des Eisendrahtes mit verschiedenen Gewichten ergab sich:

Tabelle VII.

Ausgeglühter Eisendraht, $2r = 1,6$ mm.

$t_1 = 97$, $t_0 = 0$, $J = 120$.

g	T					Mittel f. T
	a	b	c	$b - a$	$b - c$	
9	72	90	71	18	19	18,5
	71	87	66	16	21	
	66	81	59	15	22	
17,6	51	62	50	11	12	11,5
	50	61	47	11	14	
	47	55	41	8	14	
26,2	39	45	39	6	6	6,2
	39	43	35	4	8	
	35	40	32	5	8	
	32	37	29	5	8	
34,8	24	29	24	5	5	4,3
	24	28	23	4	5	
	23	25	20	2	5	
43,4	14	16	15	2	1	2
	15	16	13	1	3	
	13	16	14	3	2	

Während die Stärke des magnetisirenden Stromes constant blieb ($J = 120$), wird also der thermoelectrische Strom, infolge der Magnetisirung mit dem Spannen des Drahtes stark vermindert; bei einem gewissen spannenden Gewichte dürfte er wahrscheinlich ganz verschwinden.

Zu meinem Bedauern konnte ich diesen Draht nicht weiter untersuchen, da der Kupferdraht bei P bei noch stärkerer Spannung riss.

Ich habe deshalb zur Prüfung der ausgesprochenen Vermuthung einen dünnen Eisendraht untersucht, wobei alle oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln getroffen waren.

Zuerst wurde der Einfluss der Stärke des Magnetisierungsstromes auf den thermoelectrischen Strom untersucht, wobei der Draht ungespannt blieb. Da in der Inductionskette der Widerstand vermindert wurde, so sind die Magnetismen dieses und des früheren Drahtes unter sich nicht vergleichbar; T und J dagegen sind mit den Werthen der oben angeführten Tabellen vergleichbar.

Tabelle VIII.

Ausgeglühter Eisendraht, $2r = 0,8$ mm. $t_1 = 97^\circ$, $t_0 = 10^\circ$, $g = 0$.

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
118	51	8	43	57	71	55	14	16
				55	71	55	16	16
				Mittel			15,5	

Tabelle IX. Derselbe.

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
69	48	5	43	44	54	45	10	9
				45	54	42	9	12
				42	52	40	10	12
				Mittel			10,3	

Tabelle X. Derselbe.

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
49	42	4	38	37	45	38	8	7
				38	44	38	6	6
				38	43	38	5	5
				38	42	37	4	5
				Mittel			6	

Tabelle XI. Derselbe.

J	M_n	M_v	M_r	T				
				a	b	c	$b - a$	$b - c$
32	38	2	36	24	29	27	5	2
				27	30	27	3	3
				27	30	28	3	2
				Mittel			3	

Indem wir die mittleren Werthe für T mit denjenigen für J und M_v zusammenstellen, erhalten wir die früheren Resultate.

Tabelle XII.

J	M_v	T	$\frac{T}{M_v^2}$	$\frac{T}{J}$
118	8	15,5	0,24	0,13
69	5	10,3	0,41	0,15
49	4	6	0,38	0,12
32	2	3?	0,75?	0,10

Wurde nunmehr ein solcher Draht durch die Gewichte g gespannt, so folgte:

Tabelle XIII.

Ausgeglühter Eisendraht, $2r = 0,8$ mm. $t_1 = 97^\circ$, $t_0 = 10^\circ$. $J = 92$.

g	T					Mittel f. T
	a	b	c	$b - a$	$b - c$	
0	45	57	45	12	12	12
	45	57	45	12	12	
4,2	61	61	61	0	0	0
	61	62	62	1	0	
8,4	57	54	57	- 3	- 3	- 3
	57	54	57	- 3	- 3	
0	47	59	49	12	10	11
	49	60	50	11	10	

d. h. der thermoelectrische Strom war bei der Magnetisirung durch den constanten Strom ($J = 92$) bei nicht gespanntem Drahte gleich 12; beim Spannen mit dem Gewichte $g = 4,2$ kg wurde der Thermostrom infolge der Magnetisirung gleich Null und als der Draht mit 8,4 kg gespannt wurde, wurde der thermoelectrische Strom beim Magnetisiren negativ (-3). Nach dem Entfernen der Gewichte wurde der Thermostrom infolge der Magnetisirung wieder derselbe wie vorher (11).

Wenn bei diesem Eisendrahte, welcher mit dem Gewichte $g = 4,2$ kg gespannt wurde, kein Thermostrom infolge der Magnetisirung mehr entstand, so müsste, gestützt auf obige Betrachtungen, derjenige thermoelectrische Strom, welcher durch einfache (mechanische) Spannung des Drahtes mit demselben Gewichte (4,2) entsteht, der stärkste von allen beim Spannen mit anderen Gewichten entstehenden sein. Die Tab. XIV veranschaulicht diese Erscheinung:

Tabelle XIV.

Ausgeglühter Eisendraht, $2r = 0,8$ mm; der Eisendraht wurde nicht magnetisirt.

g	beim Auflegen der Gewichte	beim Entfernen der Gewichte	beim Auflegen der Gewichte	beim Entfernen der Gewichte
0	54	54	54	55
4,2	58	66	58	65
8,4	55	55	55	55

Beim spannenden Gewichte $g = 4,2$ kg wird wirklich das Maximum der Stärke des thermoelectrischen Stromes er-

halten, und zwar ist dasselbe beim Wegnehmen der Gewichte in einem Falle $=66-54=12$, und im anderen $=65-55=10$, folglich im Mittel 11 Scalenth. Der thermoelectrische Strom beim nicht gespannten Drahte beträgt infolge der Magnetisirung ebenfalls $(12+11)/2=11,5$ Scalenth.

Die Werthe für den thermoelectrischen Strom beim Auflegen und beim Wegnehmen der Gewichte sind einander nicht gleich, was auch mit meinen früheren Untersuchungen übereinstimmt.¹⁾

Nach diesen Versuchen wurde der verticale Eisendraht nicht mehr, sondern nur die beiden horizontalen Eisendrähte zur gleichen Zeit magnetisirt, während der verticale Eisendraht mit verschiedenen Gewichten gespannt wurde. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Tabelle XV.

Ausgeglühter Eisendraht, $2r = 0,8$ mm. $t_1 = 97^\circ$, $t_0 = 10^\circ$ $J = 90$.

g	T					Mittel f. T
	a	b	c	b - a	b - c	
0	40	30	40	-10	-10	- 10,7
	40	30	41	-10	-11	
	41	29	40	-12	-11	
	40	29	40	-11	-11	
4,2	51	42	52	- 9	-10	- 9,5
	52	42	51	-10	- 9	
8,4	54	44	54	-10	-10	- 10
	54	44	54	-10	-10	

Diese Tabelle constatirt noch einmal den Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens. Die dabei erhaltenen Ablenkungen im Galvanometer sind negativ, da nicht der verticale, sondern die horizontalen Drähte magnetisirt wurden.

Aus dieser Tabelle ist auch ersichtlich, dass, da die magnetisirten Drähte nicht gespannt wurden, der Einfluss der Magnetisirung auf den thermoelectrischen Strom constant blieb, und zwar im Mittel $(10,7 + 9,5 + 10)/3 = 10,2$.

Auf Grund dieser Daten wird unter anderem auch die Möglichkeit beseitigt, dass die Widerstandsänderungen, welche beim Spannen der Drähte erhalten werden, die Werthe des thermoelectrischen Stromes beeinflussen könnten, da, obwohl

1) S. die Curven Exner's Rep. 26. p. 711. 1890.

der verticale Eisendraht, durch welchen der Thermostrom floss, gespannt wurde, seine Stärke trotzdem nur in den Grenzen der Versuchsfehler sich änderte (der mittlere Werth der Stromstärke = 10,2; während die Stromstärke T beim nicht gespannten Drahte 10,7, beim sehr stark gespannten Drahte = 10 war).

Trotz der hier angeführten Zahlenwerthe könnte man dennoch die Frage aufstellen, woher wir wissen, dass der zu untersuchende Eisendraht beim spannenden Gewichte = 4,2 kg keine „magnetische Verlängerung“ mehr zeigt.

Um dies direct zu beweisen, habe ich folgenden Versuch angestellt:

An der Büchse K_1 wurde ein Kohlenmikrophon befestigt, welches mit einem Grove'schen Element und Telephon verbunden wurde. Als der intermittirende Magnetisirungsstrom von der Batterie durch die Magnetisirungsspirale floss, wurde im Mikrophon ein Ton wahrgenommen; als aber der Draht ($2r = 0,8$ mm) mit dem Gewichte = 4,2 kg gespannt wurde, konnte man den Ton nicht mehr hören. Beim Spannen mit 8,4 kg fing der Draht wieder an schwach zu tönen. Auf Grund der Untersuchung: „Entstehungsursache des Tones etc.“¹⁾ schliessen wir, dass der Draht bei $g = 4,2$ kg keine „magnetische Verlängerung“ und bei $g = 8,4$ kg bereits eine „magnetische Verkürzung“ besitzt.

Unter gleichen Umständen wurden auch die Versuche mit einem Nickeldraht ausgeführt. Alle Werthe sind mit den anderen dieser Untersuchung vergleichbar mit Ausnahme der grösseren für M , da in die Inductionskette ein anderer Widerstand eingeführt wurde.

Tabelle XVI.

Ausgeglühter Nickeldraht, $2r = 1,0$ mm. $g = 0$. $t_1 = 97^\circ$, $t_0 = 10^\circ$.

J	M_n	M_v	M_r	T					Mittel f. T
				a	b	c	$b-a$	$b-c$	
85	31,5	15	16,5	70	63	70	7	7	7
				70	63	69	7	6	
52	14	6	8	72	71	73	1	2	2
				73	71	73	2	2	

1) P. Bachmetjew, Exner's Rep. 26. p. 137. 1890.

Die Stärke des thermoelectrischen Stromes nimmt also mit der Stärke des Magnetisierungsstromes zu, dieselbe ist etwa zwei Mal schwächer als beim Eisen unter sonst gleichen Umständen.

Nun wurde der verticale Draht gespannt und magnetisirt, während die horizontalen unverändert blieben. Tab. XVII enthält die Resultate.

Tabelle XVII.

Ausgeglühter Nickeldraht, $2r = 1$ mm. $t_1 = 97^\circ$, $t_0 = 10^\circ$; $J = 95$.

g	T					Mittel f. T
	a	b	c	$b - a$	$b - c$	
0	78	70	77	8	7	7,5
	77	69	75	8	6	
	75	66	73	9	7	
4	86	83	88	3	5	3,7
	88	85	89	3	4	
	89	85	88	4	3	
8	91	89	91	2	2	2,3
	91	88	90	3	2	
	90	87	89	3	2	

Wir schliessen aus dieser Tabelle, dass der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften eines immer stärker und stärker gespannten Nickeldrahtes beständig abnimmt. T wird wahrscheinlich Null, wenn das Nickel so stark gespannt wird, dass dasselbe in diesem Zustande gar keinen Magnetismus mehr zeigen würde.

Schluss.

Durch die gegenwärtigen Versuche ist somit nachgewiesen worden, dass der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften von Fe und Ni vermindert und sogar gleich Null (Tab. XIII) gemacht werden kann.

Wenn der Magnetismus an und für sich die Aenderung der thermoelectrischen Eigenschaften erzeugen könnte, so sollte dieser Einfluss im gespannten Eisen ein maximaler sein, da das Eisen in diesem Zustande das Maximum der Magnetisirbarkeit besitzt; in der Wirklichkeit wird aber beobachtet, dass das Eisen in diesem Zustande seine thermoelectrischen Eigenschaften gar nicht ändert.

Durch die oben angeführten Tabellen, verbunden mit

meiner Untersuchung: „Entstehungsursache des Tones etc.“, ist die Thatsache festgestellt worden, dass wenn Eisen oder Nickel unter dem Einfluss der intermittirenden Magnetisirung einen Ton geben, ihre thermoelectrischen Eigenschaften durch die Magnetisirung beeinflusst werden, sobald aber dieser Ton anfängt schwächer zu werden (z. B. infolge des Spannens), so wird auch der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften geringer und wird schliesslich gleich Null, wenn die Metalle gar keinen Ton mehr durch die intermittirende Magnetisirung zu erzeugen im Stande sind.

Wir wissen aber bereits, dass das „magnetische Tönen“ von den Längenänderungen (theils auch von den Dickenänderungen) der Eisen- oder Nickelstäbe abhängt; folglich ist *der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften dieser Metalle ein rein secundärer, und ist durch Aenderungen der Länge bez. der Entfernung zwischen den Molecularmagneten bedingt und nicht durch die Magnetisirung als solche bez. die blosse relative Lage der Molecüle in der magnetischen Masse erklärt*; mit anderen Worten: ob die Molecularmagnete in der Masse parallel oder vertical zu der Längsaxe des Stabes gerichtet sind, hat an und für sich keinen Einfluss auf die thermoelectrischen Eigenschaften der Masse.

Die Thatsache, dass die Magnetisirung die thermoelectrischen Eigenschaften eines sehr stark gespannten Eisenstabes im entgegengesetzten Sinne beeinflusst als im nicht gespannten Zustande, ergibt, dass das Eisen in diesem Zustande nach seinen Eigenschaften dem Nickel ähnlich ist — eine Anschauung, welche ich bereits früher mehrmals ausgesprochen habe, und welche hier noch einmal bestätigt wird.

Man kann, gestützt auf diese Analogie, mit grosser Wahrscheinlichkeit noch folgende Erscheinungen voraussagen:

Der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Nickel wird durch die mechanische Compression (längs der Axe) des Stabes vermindert, er wird $= 0$ sein, wenn der Stab die grösste Magnetisirbarkeit erreicht und wird beim noch stärkeren Comprimiren entgegengesetzte Erscheinungen beim Magnetisiren ergeben, d. h. solche wie die des gewöhnlichen Eisens.

Der thermoelectrische Strom wird vom longitudinal comprimierten zum nicht comprimierten Eisenstabe fließen (durch die erwärmte Stelle).

Der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens wird durch die mechanische Compression des Stabes vermindert, und wird $= 0$ werden, sobald der Stab seine Magnetisirbarkeit verliert.

Der thermoelectrische Strom wird vom longitudinal comprimierten zum longitudinal gespannten Eisenstabe fließen, oder, was dasselbe ist, vom transversal gespannten zum longitudinal gespannten.

Die Magnetisirung wird die thermoelectrischen Eigenschaften bei allen den Körpern beeinflussen, welche unter dem Einfluss der intermittirenden Magnetisirung einen Ton ergehen; dabei ist es möglich, gestützt auf die Richtung des thermoelectrischen Stromes, zu bestimmen, ob der betreffende Körper die „magnetische Verkürzung“ oder „Verlängerung“ besitzt, wenn man mein Schema der Abhängigkeit der thermoelectrischen Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewichte¹⁾ in Betracht zieht.

Die Resultate der gegenwärtigen Untersuchung sind demnach die folgenden:

1. Die thermoelectromotorische Kraft eines aus nicht magnetisirtem und longitudinal magnetisirtem Eisen zusammengesetzten Thermoelementes wächst etwas langsamer, als die Quadrate des verschwindenden Magnetismus.

2. Sie wächst direct proportional der magnetisirenden Kraft.

3. Sie hängt ferner von der Stärke der mechanischen longitudinalen Spannung des magnetischen Drahtes ab, und zwar: je stärker die Spannung ist, desto geringer ist der Einfluss der Magnetisirung auf die thermoelectromotorische Kraft; bei einer gewissen Spannung ist der Einfluss der Magnetisirung gleich Null; bei noch stärkerem Spannen ist er negativ, d. h. der thermoelectrische Strom fließt schon nicht mehr vom nicht magnetisirten zum magnetisirten Eisen, sondern entgegengesetzt.

1) P. Bachmetjew, Exner's Rep. 26. p 705. 1890.

4. Die Magnetisirung hat keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft eines Elementes aus nicht gespanntem und gespanntem Eisen, wenn das gespannte Eisen unter dem Einflusse der Magnetisirung seine Länge nicht mehr ändert.

5. Der thermoelectrische Strom fliesst dann vom longitudinal magnetisirten zum nicht magnetisirten Eisen, wenn dasselbe unter dem Einflusse der Magnetisirung sich verkürzt, d. h. wenn dasselbe dem gewöhnlichen Nickel ähnlich ist.

6. Die Richtung der longitudinalen Magnetisirung hat keinen Einfluss auf die Richtung des thermoelectrischen Stromes in einem Paare, welches aus longitudinal magnetisirtem und nicht magnetisirtem Eisen besteht.

7. Die thermoelectromotorische Kraft eines Elementes aus nicht gespanntem und longitudinal gespanntem Eisen wird durch das Dehnen des Eisens grösser, erreicht ein Maximum, um nachher mit der weiteren Dehnung geringer zu werden.

8. Dieses Maximum wird bei einem und demselben Eisendrahte geringer beim Auflegen, als beim Wegnehmen der spannenden Gewichte.

9. Der Einfluss der longitudinalen Magnetisirung auf die thermoelectrischen Eigenschaften des Nickels wird durch Spannen dieses Metalles vermindert.

10. Die Aenderung der thermoelectrischen Eigenschaften des Nickels unter dem Einflusse der Magnetisirung ist um so geringer, je schwächer die magnetisirende Kraft ist.

11. Unter allen sonst gleichen Umständen werden die thermoelectrischen Eigenschaften durch die Magnetisirung beim Eisen stärker beeinflusst, als beim Nickel.

12. Der Magnetismus ändert an und für sich die thermoelectrischen Eigenschaften des Eisens oder Nickels nicht, nur secundär durch die dabei entstehenden Längenänderungen der Stäbe.

Sofia, Phys. Lab. der Hochschule, April 1891.

IV. *Absorptions-Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen; von O. Knoblauch.*

(Hierzu Taf. VII.)

So vielfache Beobachtungen auch über die Absorption gelöster Substanzen vorliegen, so ist doch nur selten messend verfolgt worden, welchen Einfluss die Concentration der untersuchten Lösung auf das Absorptionsspectrum ausübt. Nur vereinzelte Arbeiten beschäftigen sich speciell mit der Untersuchung, ob auf die Helligkeit und den Charakter des Spectrums nicht nur die Anzahl der von dem Lichtstrahl durchsetzten, absorbirenden Molecüle, sondern auch der Grad der Vertheilung derselben innerhalb des Lösungsmittels von Einfluss ist. Und doch ist diese Frage von besonderem Interesse, namentlich wenn die Verdünnung der Lösungen bis zu möglichst weiten Grenzen ausgedehnt wird. Denn der *Grad der Vertheilung* der Molecüle übertrifft in den verdünnten Lösungen vielfach bei Weitem denjenigen im Gaszustande unter Atmosphärendruck, und es werden in ihnen daher die Eigenschaften des isolirten Molecüles besonders deutlich zum Ausdruck kommen. Durch die experimentelle Bestimmung der Absorption der verdünnten Lösungen ist also gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, weitere Schlüsse über die in den Molecülen wirksamen Kräfte zu ziehen.

Unter diesem Gesichtspunkte ist die spectralanalytische Untersuchung für eine Reihe von Körpern in Folgendem durchgeführt.¹⁾ Die Concentrationsintervalle der untersuchten Lösungen waren möglichst weit gewählt, so verhielt sich z. B. bei Eosinnatrium der Salzgehalt zweier miteinander verglichener Lösungen etwa wie 18000:1.

1) Bei der Voruntersuchung, welche eine Auswahl der zur Beobachtung geeigneten Körper bezweckte, hat mich im Sommer 1890 Hr. W. Böhlendorff unterstützt, welcher über dieselbe in seiner Inaugural-Dissertation (Erlangen 1890) bereits eine Mittheilung gemacht hat. Die nachstehend veröffentlichten Beobachtungsreihen sind von mir im Winter 1890/91 sämmtlich neu angestellt worden.

Ist J_0 die Intensität des auffallenden, J diejenige des durch eine absorbierende Substanz hindurchgegangenen Lichtes, so ist J bei einer bestimmten Temperatur abhängig von der Wellenlänge λ , ferner von der Concentration c und endlich der Dicke der absorbierenden Schicht d . Bei gleichbleibender Concentration ändert sich mit veränderter Schichtdicke d die Helligkeit proportional mit e^{-d} ; andererseits ist sie bei gleichbleibender Schichtdicke, dagegen veränderter Concentration proportional zu $e^{-\varphi(c, \lambda)}$, wobei $\varphi(c, \lambda)$ eine Function von c und λ darstellt. Ganz allgemein ist also die durch die absorbierende Substanz hindurchgehende Lichtmenge J durch die Gleichung ausgedrückt:

$$J = J_0 e^{-d \cdot \varphi(c, \lambda)}.$$

Hat die Aenderung der Concentration allein eine veränderte Vertheilung der gelösten Substanz innerhalb des Lösungsmittels zur Folge, ohne gleichzeitig die Beschaffenheit der gelösten Molecule zu beeinflussen, so wird eine Vergrößerung von c keine andere Rolle spielen als eine Vergrößerung von d , es ist also $\varphi(c, \lambda)$ für eine bestimmte Wellenlänge λ der Concentration c einfach proportional. Die Untersuchung, ob die Function $\varphi(c, \lambda)$ diese Eigenschaft besitzt, bildet einen Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die obige Gleichung geht alsdann über in:

$$J = J_0 e^{-a \cdot c \cdot d},$$

wo die Constante a bei einer bestimmten Temperatur allein von der Wellenlänge abhängig ist.

Die Gleichung drückt das Beer'sche Absorptionsgesetz ¹⁾ aus.

Dasselbe ist durch photometrische Messungen u. A. von Bunsen und Roscoe²⁾, Zöllner³⁾, Vierordt⁴⁾, Glan⁵⁾, Pulfrich⁶⁾ und Ketteler und Pulfrich⁷⁾ geprüft worden. Innerhalb nicht allzuweiter Concentrationsgrenzen hat es sich

1) Beer, Pogg. Ann. 86. p. 78. 1852.

2) R. Bunsen und H. E. Roscoe, Pogg. Ann. 101. p. 248. 1857.

3) F. Zöllner, Pogg. Ann. 109. p. 244. 1860.

4) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren etc. Tübingen 1873.

5) P. Glan, Wied. Ann. 3. p. 54. 1878.

6) C. Pulfrich, Wied. Ann. 14. p. 177. 1881.

7) E. Ketteler u. C. Pulfrich, Wied. Ann. 15. p. 337. 1882.

soweit bestätigt gezeigt, dass man auf Grund desselben eine Colorimetrie¹⁾ gegründet hat, bei welcher man bei bekanntem Werthe von a aus dem beobachteten Werthe von J die unbekannte Concentration c berechnet. — Abweichungen von dem Gesetz beobachteten nach der gleichen Beobachtungsmethode u. A. Settegast²⁾, Walter³⁾, C. v. Noorden⁴⁾ und J. Marshall.⁵⁾

Ausser durch photometrische Messung lässt sich das Gesetz auch in der Weise prüfen, dass in Absorptionsspectren verschiedener Concentrationen einer gelösten Substanz die Grenze der totalen Absorption eines Spectralendes oder die Lage und Breite eines Absorptionsstreifens bestimmt wird. Die Concentrationen sind dabei jedoch so zu wählen, dass die Verringerung der Concentration c durch eine entsprechende Vergrösserung der absorbirenden Schichtdicke d compensirt wird, dass also für die verschiedenen Lösungen das Product cd denselben Werth behält. Alsdann trifft ein Lichtstrahl in den verschiedenen Lösungen auf die gleiche Menge der absorbirenden Substanz, es erleiden daher bei Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes die einzelnen Spectralregionen durch die Absorption die gleiche Schwächung. Trotz der Verschiedenheit der Concentrationen wird somit in den Spectren aller Lösungen bei Gültigkeit des Beer'schen Absorptionsgesetzes die Grenze einer totalen Absorption oder eines Absorptionsstreifens die gleiche Lage haben, während sich Abweichungen von dem Gesetz durch Verschiebungen dieser Grenzen zu erkennen geben.

Mit Hülfe dieser Beobachtungsmethode fand z. B. Lippich⁶⁾ bei salpetersaurem Didym, Russel⁷⁾ bei Kobaltchlorid für eine concentrirte Lösung ein anderes Spectrum als für eine verdünnte, also keinen Parallelismus zwischen Concentration c und Schichtdicke d .

1) K. Vierordt, l. c. und: „Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie etc. Tüb. 1876“; ferner G. und H. Krüss: „Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie 1891“. (An letzterer Stelle findet sich die Literatur zusammengestellt und besprochen.)

2) H. Settegast, Wied. Ann. 7. p. 242. 1879.

3) B. Walter, Wied. Ann. 36. p. 518. 1889.

4) 5) Vgl. G. und H. Krüss, l. c. p. 209 bez. 211.

6) F. Lippich, Silliman Journ. (3) 13. p. 304. 1877.

7) W. J. Russel, Proc. Roy. Soc. 32. p. 258. 1881.

Soll die Absorptionsfähigkeit gelöster Moleküle bis zu äusserster Verdünnung verfolgt werden, um daraus Schlüsse über die sie bedingende Constitution der Lösung zu ziehen, so handelt es sich zunächst um die Bestimmung, innerhalb welcher Grenzen das Beer'sche Gesetz gültig ist. Denn jede Abweichung von demselben deutet auf eine chemische oder physikalische Aenderung der Lösung hin, wobei sich bei zunehmender Verdünnung entweder der Einfluss des Lösungsmittels auf die gelösten Moleküle oder der letzteren aufeinander geändert haben muss. Die Prüfung des Beer'schen Gesetzes liefert somit gleichzeitig eine Bestimmungsmethode für die Constitution der Lösungen, welche an Empfindlichkeit und Genauigkeit wohl alle anderen Methoden übertrifft. Die Vorzüge derselben beruhen u. a. auf Folgendem:

1) Der Genauigkeitsgrad der Beobachtung ist für die concentrirteste wie für die verdünnteste Lösung der gleiche. Der Verdünnung ist daher keine Grenze gesetzt, da selbst eine sehr grosse Verminderung der Concentration, ohne experimentelle Schwierigkeiten hervorzurufen oder die Genauigkeit der Beobachtung zu beeinträchtigen, durch eine Vergrösserung der Röhrenlänge compensirt werden kann.

Bei der Bestimmung der electricischen Leitfähigkeit z. B. leidet die Sicherheit der Bestimmung bei starken Verdünnungen erheblich durch die unvermeidlichen Verunreinigungen des Lösungswassers, welche unter Umständen mehr Electricität überführen als die hinzugefügte gelöste Salzmenge. Die gleichen Verunreinigungen üben bei den Absorptionsversuchen keinen störenden Einfluss aus.

Um ferner die bei der Lösung eventuell stattfindende Volumenänderung zur Untersuchung der Constitution herbeizuziehen, müssten für die verdünnten Lösungen entsprechend vergrösserte Apparate Anwendung finden, deren Herstellung durch technische Ursachen erschwert wird, oder es müssten die Wägungen eine übergrosse Genauigkeit erreichen. Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, des osmotischen Druckes oder der Molecularrefraction werden bei starken Verdünnungen die zu messenden Grössen so klein, dass sie sich der Beobachtung fast entziehen und mit grosser Genauigkeit nicht mehr bestimmt werden können.

2) Ein anderer Vorzug der Spectralanalyse, welchen viele andere Beobachtungsmethoden nicht bieten, ist der, dass in genau definirbarer und nicht hypothetisch angenommener Weise der Einfluss aus der Erscheinung eliminirt werden kann, der dem Lösungsmittel an sich zukommt. Derselbe äussert sich in unserem Falle in einer einfachen Addition, indem sich das Absorptionsspectrum des Lösungsmittels über dasjenige des gelösten Körpers in der Lösung lagert und daher in denkbar einfachster Weise berücksichtigt werden kann. Dies ist bei den anderen Methoden keineswegs immer der Fall. Die electriche Leitfähigkeit z. B. ist nicht nur abhängig von der Grösse und dem Bau der gelösten Moleküle oder Atome, sondern auch von der Wechselwirkung zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels. Die Contraction der Lösungen ist sowohl abhängig von der Contraction des gelösten Körpers als derjenigen des Lösungsmittels. Ebenso wenig kann in den anderen Erscheinungen die Rolle, welche das Lösungsmittel an sich dabei spielt, und die Veränderungen, welche es eventuell erleidet, in einfacher Weise festgestellt und eliminirt werden. Hierauf kommt es jedoch in erster Linie an, wenn Veränderungen in der Constitution des gelösten Körpers nachgewiesen werden sollen. In dieser Hinsicht ist der spectralanalytischen Methode z. B. die Bestimmungsweise des Molecularmagnetismus von G. Wiedemann¹⁾ vergleichbar, die sich aber auch nur auf relativ concentrirte Lösungen anwenden lässt.

Da es sich bei der Prüfung des Beer'schen Gesetzes um eine Vergleichung zweier Spectren handelt, so verdient die Methode der Compensation von Concentration und Schichtdicke schon aus dem Grunde vor der photometrischen den Vorzug, weil bei der letzteren die Fehler von zwei voneinander unabhängigen Beobachtungsreihen in das Resultat eingehen, während bei der ersteren nur eine einzige Beobachtung nothwendig ist, welche eventuell sogar verschiedenartige Abweichungen von dem Gesetz in verschiedenen Theilen des Spectrums mit einem Blick übersehen lässt.

Kaum noch anwendbar ist die photometrische Methode, wenn die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes innerhalb mög-

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 45. 1875.

licht weiter Concentrationsintervalle geprüft werden soll. Die stark verdünnten Lösungen müssen alsdann in grossen Schichtdicken untersucht werden, da ihr Absorptionscoefficient gewöhnlich so klein ist, dass in kleiner Schicht eine Absorptionswirkung überhaupt nicht mehr bemerkbar ist. Bei einer Schichtdicke von einigen Metern Länge rufen aber geringe Ungenauigkeiten der Einstellung eine Veränderung der Gesammthelligkeit hervor, welche bei der photometrischen Methode bereits zu fehlerhaften Beobachtungen führt, während sie bei der Compensationsmethode noch keine Verschiebung der Absorptionsgrenzen zur Folge hat.

Aus diesem Grunde ist in den nachstehend mitgetheilten Versuchen, bei welchen die verdünnten Lösungen in 8 m langer Schicht beobachtet wurden, die Methode der Compensation benutzt worden. Die untersuchten Substanzen (s. p. 744) zerfallen in solche mit einseitiger Absorption eines Spectralendes (Gruppe A) und solche mit einem oder mehreren Absorptionsstreifen (Gruppe B, C, D). Bei den letzteren wurde ausser auf die Prüfung des Beer'schen Gesetzes noch ein besonderes Gewicht auf den Vergleich der Absorptionsspectren der Salze einer und derselben Gruppe gelegt.¹⁾

Die stark verdünnten Lösungen sind neuerdings vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, deren Resultate durch die von Arrhenius²⁾ aufgestellte Hypothese, nach welcher die gelösten Molecule in ihre Ionen zerfallen sind, eine zusammenfassende Erklärung finden sollen. Die Schlüsse, welche aus der Theorie für die Absorptionsspectra von Lösungen zu ziehen sind, sind experimentell noch nicht geprüft worden. G. u. H. Krüss³⁾ sprechen die Vermuthung aus, dass einige

1) Von der Untersuchung der Kobaltsalze, Kobaltsulfat und Kobaltacetat, wurde abgesehen. Sie zeigen in wässriger Lösung beide einen breiten Absorptionsstreifen, dessen Mitte ungefähr auf der Fraunhofer'schen Linie E liegt. Die Lage des Streifens ist für beide Salze nur wenig verschieden, ausserdem sind seine Grenzen sehr unbestimmt und verwaschen, so dass der Unterschied der Lage für beide Salze sich nicht mit hinreichender Sicherheit hätte bis zu der äussersten Verdünnung verfolgen lassen.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

3) Krüss, l. c. p. 148.

Abweichungen von dem Beer'schen Gesetze durch die Dissociationshypothese ihre Erklärung finden dürften. Zur Prüfung dieser Schlüsse eignen sich besonders die verdünnten Lösungen von Salzen, welche grosse Absorptionscoëfficienten besitzen, es sind jedoch z. B. Substanzen auszuschliessen, bei denen nach der gewöhnlichen Anschauungsweise eine Hydratbildung oder eine Hydrolyse stattfindet, bei denen also eventuell eine mit der Verdünnung verbundene Farbenänderung nicht nur durch eine fortschreitende Dissociation, sondern auch durch die chemische Veränderung der Lösung eine Erklärung finden könnte. Es gehören dahin u. a. Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorid.

Für die im Folgenden besprochenen Substanzen soll eine solche Prüfung am Schluss (p. 775) durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit wird somit in folgende Abschnitte zerfallen:

I. Beschreibung der experimentellen Anordnung.

II. Beobachtungen an:

A. Pikrinsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid, Kupfersulfat.

B. Chromchlorid, Chromisulfat, -nitrat, -acetat, -oxalat, Chromalaun, oxalsaures Chromoxydkali.

C. Uranylnitrat, -acetat, -chlorid.

D. Eosin, Eosinnatrium, -kalium, -silber, -aluminium, -kupfer.

III. Vergleich der Beobachtungsergebnisse mit den Folgerungen aus der Dissociationshypothese von Arrhenius.

I. Experimentelle Anordnung.

Zu den Beobachtungen diene ein Spectralapparat von den gleichen Dimensionen, wie ihn Hr. Acworth¹⁾ benutzt hat. Der Apparat kann mit Hülfe eines im Innern des Statives drehbaren Conus um eine verticale Axe gedreht werden. Diese Einrichtung bot für die Beobachtung einen unten zu besprechenden grossen Vortheil.


Zum Fixiren einer bestimmten Stelle des Spectrums wurde ein im Ocular vertical gespannter Coconfaden benutzt; durch

1) J. J. Acworth, Wied. Ann. 42. p. 374. 1891.

zwei seitlich verschiebbare Ocularblenden konnte dabei eine bestimmte Spectralgegend ausgeblendet werden. Die Wellenlänge der betreffenden Spectralregion wurde durch die Vergleichsscala bestimmt, welche mit Hülfe der Fraunhofer'schen Linien geeicht war. Zur Beleuchtung derselben diente eine mit dem Stativ des Spectralapparates durch einen Träger fest verbundene Gaslampe.

Es kam in vorliegender Arbeit weniger auf absolute Bestimmungen der Wellenlängen von Absorptionsstreifen, als auf den Vergleich der Spectren theils verschiedener Concentrationen desselben Salzes (z. B. Eosinnatrium), theils verschiedener Salze (z. B. Eosinnatrium und Eosinaluminium) an. Diese liessen sich bei mässiger Dispersion des Apparates besser ausführen als bei starker, weil erstere eine leichtere Uebersicht über das gesammte Spectrum gestattet.

Um zu entscheiden, ob beobachtete Verschiebungen einer Absorptionsgrenze nicht etwa durch eine verschiedene Helligkeit des Spectrums bedingt seien, wurde die Lage der Grenze auch bei verschiedener Breite des Collimatorspaltes bestimmt.

Die concentrirten Lösungen befanden sich in Trögen, die zunächst aus einer mittleren planparallelen Glasplatte von der Form  bestanden, deren Ausschnitt die Breite von ca. 1 cm besass. Auf diese Platte wurden an beiden Seiten planparallele Glasplatten mit Hausenblase aufge kittet. — Die Dicke der mittleren Platte, also die Dicke der absorbirenden Schicht, betrug bei verschiedenen Trögen 0,12—1,8 cm. Durch Einschieben von Schulz'schen Glaskörpern von verschiedener Dicke, konnte die absorbirende Schichtdicke innerhalb weiter Grenzen verändert werden. Es war somit möglich, für eine concentrirte Lösung eine solche Schichtdicke auszuwählen, welche das Absorptionsspectrum möglichst klar zur Anschauung brachte.

Die kleinste Schichtdicke, welche mit Hülfe der Tröge und mit Einfügung von Schulz'schen Körpern erreicht werden konnte, war 0,043 cm. War selbst diese Schichtdicke noch zu gross, um unter Umständen bei stark färbenden Substanzen (wie z. B. bei den Eosinsalzen) Einzelheiten im Absorptionsspectrum erkennen zu lassen, so wurde von der concentrirten Lösung ein Tropfen zwischen zwei Glasplatten

gebracht. Die Dicke der Schicht lässt sich in diesem Falle allerdings nicht mehr bestimmen. Durch Einschieben einzelner oder mehrerer Glimmerstückchen zwischen die vier Ecken der Glasplatten lässt sich die Entfernung derselben variiren und die Dicke der absorbirenden Schicht einigermaassen schätzen.

Die Tröge mit den concentrirten Lösungen waren auf einer Schlittenvorrichtung *D* (s. Tafel) angebracht, ähnlich der von Kock¹⁾ benutzten. Dieselbe gestattete in bequemer Weise die Lösung in den Gang der Lichtstrahlen ein- und auszu-schalten.

Die stark verdünnten Lösungen befanden sich in Röhren von 3,5 cm lichter Weite. Dieselben waren an den Enden umgekröpft und wurden durch planparallele Glasplatten, die mittelst Siegelack aufgekittet waren, geschlossen. Zum Einfüllen der Lösungen befanden sich an den Röhren, senkrecht zur Axe, je zwei Ansatzrohre. Durch Hintereinanderstellen mehrerer Röhren war es möglich, den Lichtstrahl in der verdünnten Lösung eine 8 m lange Schicht durchlaufen zu lassen. Dazu wurden zwei 3 m und eine 2 m lange Röhre benutzt. Dieselben ruhten je in zwei \vee förmigen Holzlagern, welche von eisernen Stativen gehalten wurden. — Eine gewisse Schwierigkeit bot die erste Einstellung der Röhren, bei welcher ein paralleles, horizontal verlaufendes Lichtbündel axial durch die Röhren geleitet werden sollte, ohne Reflexionen im Innern derselben zu erleiden. Da die Endflächen der Röhren nicht genau parallel waren, so erfuhr der Lichtstrahl in den mit der Lösung gefüllten Röhren eine Ablenkung. Zur Einstellung wurden sie mit destillirtem Wasser gefüllt; der axiale Durchgang blieb dann auch gewahrt, wenn das Wasser durch die zu untersuchende verdünnte Lösung ersetzt wurde. — Zum Füllen der Röhren waren ungefähr 6 Liter nöthig.

Als Lichtquelle diente eine electrische Bogenlichtlampe von Schuckert, deren Strahlen durch eine Linse parallel gemacht wurden. — Die Benutzung derselben wurde wesentlich dadurch erleichtert, dass erstens die Höhe der Kohlen-spitzen gegenüber der Linse verändert werden und zweitens der die Lampe tragende Tisch durch eine Zahnstange mit

1) E. Kock, Wied. Ann. 32. p. 167. 1887.

Sperrhaken gehoben und gesenkt werden konnte. Dadurch war es möglich, dem benutzten Lichtbündel jede beliebige Höhe und Richtung zu geben.

Durch ein kreisförmiges Diaphragma wurde ein Lichtbündel ausgeschnitten. Dasselbe durchlief (vgl. d. Zeichn. auf d. Taf.) die zwei 3 m langen Röhren *A* und *B*, wurde an dem Prisma *P* total reflectirt und gelangte durch die 2 m lange Röhre *C* zum Spectralapparat *S*. — Das Spectrum der in diesen Röhren befindlichen verdünnten Lösung sollte verglichen werden mit demjenigen einer entsprechenden concentrirten, für welche das Product aus Concentration und Schichtdicke den gleichen Werth besass wie bei der ersten. Dieser Vergleich wurde durch die erwähnte Möglichkeit, den Spectralapparat um eine verticale Axe drehen zu können, sehr erleichtert.

Das Lichtbündel der electrischen Lampe traf, bevor es in die Röhre *A* gelangte, auf eine planparallele Glasplatte *E*, die einen Theil des Lichtes nach dem Spiegel *F* reflectirte, welcher das Licht durch den mit der concentrirten Lösung gefüllten Trog nach dem Spectralapparat warf. Durch Drehen des Spectralapparates um die erwähnte verticale Axe war es möglich, bald das durch die verdünnte, bald das durch die concentrirte Lösung gegangene Licht auf den Collimatorspalt fallen zu lassen und die Absorptionsspectra unmittelbar nach einander zu beobachten. Mit Hülfe des Schlittens *S* war es dem Beobachter ferner noch möglich, ohne sich im Laufe der Beobachtungsreihe vom Apparat zu entfernen, die Spectra dieser beiden Lösungen mit Lösungen anderer Concentration oder Lösungen anderer Salze vergleichen zu können. — An der Glasplatte *E* wird nur der kleinere Theil des auffallenden Lichtes reflectirt, während der grössere hindurchgeht. Der erste wird noch geschwächt durch die Reflexion an dem Spiegel *F*. Da jedoch auch der durch *E* hindurchgehende Theil durch die Reflexion an den Endflächen der Röhren *A*, *B*, *C*, den Kathetenflächen des total reflectirenden Prismas *P* und durch die diffuse Reflexion an den im Lösungswasser enthaltenen Staubtheilchen eine erhebliche Schwächung erleidet, so ist die Helligkeit des auf den beiden Wegen zum Spectralapparat gelangenden Lichtes nahezu die gleiche.

Die Angabe der Concentration, z. B. 5 gdm⁻³, soll bedeuten,

dass 5 g des gelösten Körpers in 1 Liter der Lösung enthalten sind. Aus dieser Concentrationsangabe ist für jede Lösung berechnet, in welcher Anzahl von Litern eine dem Moleculargewicht entsprechende, in Grammen gemessene Gewichtsmenge der betreffenden Substanz gelöst ist. Um die Resultate der Absorptionsbeobachtungen direct vergleichbar zu machen mit den Folgerungen, welche aus anderweitig vorliegenden Bestimmungen der molecularen electrischen Leitfähigkeit der Lösungen gezogen worden sind, ist dabei nicht das chemische Moleculargewicht, sondern das sogenannte Grammäquivalent zu Grunde gelegt.¹⁾ Ausserdem ist für jede Lösung der Druck p in Atmosphären berechnet, welchen die gelösten Moleküle im gasförmigen Zustande bei demselben Grade der Vertheilung ausüben würden, unter der Annahme, dass bei 0° und 760 mm 1 Grammmolekül das Volumen von 22,32 Litern besitzt. — Die angewandten Verdünnungen nähern sich oft den äussersten bei den Gasen durch Druckverminderung erreichten Grenzen (vgl. z. B. Aluminiumeosin, wo dem Salzgehalt der Lösung 2 nur ein Druck von $\frac{1}{3800000}$ Atmosphären entspricht).

Die concentrirte Lösung soll im Folgenden als „Lösung 1“ oder als „Ausgangslösung“, die verdünnte Lösung als „Lösung 2“ bezeichnet werden. Als Lösungsmittel diente ausschliesslich Wasser. Lösung 2 wurde aus Lösung 1 oder einer Lösung geringerer Concentration in der Weise hergestellt, dass eine mit der Pipette entnommene Menge in einer grossen Glasflasche mit Wasser auf 6,5 Liter aufgefüllt wurde. Die Lösung wurde stets sogleich nach der Herstellung untersucht, weil es sich zeigte, dass bei längerem Stehen zuweilen eine chemische Veränderung in den stark verdünnten Lösungen vor sich ging.

Die jeder der untersuchten Substanzen vorangeschickten Zahlenangaben haben folgende Bedeutung: m bezeichnet das Moleculargewicht, ferner d_1 , c_1 , p_1 , bzw. d_2 , c_2 , p_2 für die Lösung 1, bzw. 2 die absorbirende Schichtdicke, die Concentration und den der Vertheilung der gelösten Moleküle im gasförmigen Zustande entsprechenden Druck; endlich ist für jede Lösung berechnet, in welcher Anzahl von Litern sich ein

1) Zur Berechnung der Moleculargewichte ist dabei die Tabelle der Atomgewichte aus Ostwald's „Grundriss der allgemeinen Chemie 1889“ benutzt.

Grammäquivalent des gelösten Körpers befindet. Es war, wie mehrfach erwähnt, stets $c_1 d_1 = c_2 d_2$.

Für die verdünnte Lösung war bei sämtlichen Beobachtungen die absorbirende Schichtdicke $d_2 = \text{ca. } 8 \text{ m}$. Um zu möglichst starken Verdünnungen fortschreiten, also c_2 recht klein machen zu können, musste das Product $c_1 d_1$ möglichst klein gewählt werden. Es wurde deswegen für die concentrirte Lösung eine möglichst kleine Schichtdicke genommen, welche dabei aber doch das der gelösten Substanz eigenthümliche Absorptionsspectrum hinreichend deutlich erkennen liess.

II. Beobachtungen.

A) Absorptionsspectrum von Wasser, Pikrinsäure, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Kaliumferri-cyanid, Kupfersulfat.

1) Wasser. Die verdünnten Lösungen wurden sämtlich in der Schichtdicke von ungefähr 8 m untersucht, in welcher die dem Wasser eigenthümliche Absorption bereits sehr deutlich sichtbar ist. Das Absorptionsspectrum des destillirten Wassers zeigt (vgl. Tafel Spectrum 1) eine Absorption¹⁾ des rothen Endes; in dem daran gelagerten Halbschatten ist etwa auf der Fraunhofer'schen Linie *C* ein schwaches, schmales Absorptionsmaximum bemerkbar, ausserdem liegt ein ebenfalls schmaler, aber sehr deutlicher Absorptionsstreifen unterhalb von *D* ($\lambda = 600$). Beide Streifen sind bereits von Schön²⁾ angegeben, während Soret und Sarasin³⁾ nur den zweiten Streifen bei *D* erwähnen.

Dieses dem Wasser eigenthümliche Absorptionsspectrum trat in den verdünnten Lösungen sämtlicher untersuchter Substanzen deutlich hervor, falls es nicht, wie beim Kupfersulfat, durch die Absorption der gelösten Substanz überdeckt wurde.

1) Quantitative Messungen der Absorption sind neuerdings von G. Hüfner und E. Albrecht ausgeführt worden; vgl. Wied. Ann. 42. p. 1. 1891.

2) J. L. Schön, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 670. 1878.

3) J. L. Soret u. Éd. Sarasin, C. R. 98. p. 624. 1884.

2) Pikrinsäure. $C_6H_2(NO_2)_3OH$. $m = 229,1$.

Lösung 1. $d_1 = 0,1205$ cm. $c_1 = 9,3$ gdm $^{-3}$, d. h. 1 Mol. $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in 24,6 l, $p_1 = 0,91$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,00141$ gdm $^{-3}$, d. h. 1 Mol. $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in 162 000 l, $p_2 = 1/7200$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6600 : 1$.

Die Lösungen zeigen nur eine Absorption des violetten Endes, welche für beide bei $\lambda = 489$ begann und bei $\lambda = 473$ total wurde. Die verdünnte Lösung zeigte ausserdem, ebenso wie alle folgenden Lösungen, welche in der 8 m langen Schicht untersucht wurden, am rothen Ende die beiden Absorptionsstreifen des Wassers, welche im Folgenden nicht mehr in jedem einzelnen Falle erwähnt werden sollen. Trotz des grossen Unterschiedes der Concentrationen war eine Aenderung im Absorptionsspectrum beider Lösungen nicht zu constatiren.

3) Kaliumchromat. K_2CrO_4 . $m = 194,6$.

Lösung 1. $d_1 = 0,0472$ cm, $c_1 = 400$ gdm $^{-3}$, d. h. $1/2$ Mol. K_2CrO_4 in 0,24 l, $p_1 = 46,5$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm. $c_2 = 0,023$ gdm $^{-3}$, d. h. $1/2$ Mol. K_2CrO_4 in 4230 l, $p_2 = 1/370$ Atm.

$c_1 : c_2 = 17390 : 1$.

Die Lösungen zeigten eine Absorption des violetten Endes; dieselbe begann für Lösung 1 bei $\lambda = 490$ und wurde total bei $\lambda = 482$; sie begann dagegen bei der verdünnten Lösung bereits bei $\lambda = 510$ und wurde total bei $\lambda = 496$. Es zeigte sich also der Unterschied, dass bei der verdünnten Lösung die Grenze der totalen Absorption sich um 14μ , entsprechend 5 Theilen der Vergleichsscala, weiter gegen das Roth vorschob als bei der concentrirten Lösung 1. Dabei war bereits absichtlich die Concentration im Verhältniss 17390:1 vermindert worden, während die Schichtdicke nur im Verhältniss 1:16770 vergrössert worden war. Die Lösung 2 war also eigentlich etwas zu verdünnt, der Lichtstrahl traf in ihr auf eine geringere Anzahl absorbirender Molecüle als in Lösung 1, zeigte aber trotzdem eine ausgedehntere Absorption. — Die Lage der Absorptionsgrenze war in beiden Fällen so verschieden, dass es weder bei der concentrirten Lösung gelang, die Absorptionsgrenze durch Verengung des Collimatorsapaltes

so weit vorzuschieben, wie es der verdünnten Lösung entsprach. noch bei der verdünnten Lösung durch Erweiterung des Spaltes die Absorptionsgrenze so weit zurückzuziehen, dass sie mit derjenigen der concentrirten Lösung gleich gelegen war. — Auch zwei andere Beobachtungsreihen mit engeren Concentrationsgrenzen liessen eine Verschiebung der Absorptionsgrenze in dem gleichen Sinne erkennen.

In derselben Weise verglich Vierordt¹⁾ für Kaliumchromat resp. Kaliumbichromat die Lage der Absorptionsgrenze in verschiedenen Concentrationen, für welche cd den gleichen Werth besass. Die Verschiedenheit der Concentrationen war jedoch zu klein, um daraus eine Verschiebung der Absorptionsgrenze sicher erkennen zu können.

4) Kaliumbichromat.²⁾ $K_2Cr_2O_7$. $m = 294,9$.

Lösung 1. $d_1 = 0,0426$ cm, $c_1 = 74$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ in 2 l; $p_1 = 5,6$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,004$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $K_2Cr_2O_7$ in 37000 l; $p_2 = \frac{1}{3310}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 18500 : 1$.

Ebenso wie das Kaliumchromat zeigt auch das Bichromat nur eine Absorption des violetten Endes; dieselbe begann für Lösung 1 bei $\lambda = 520$ und wurde total bei $\lambda = 494$. Bei der verdünnten Lösung begann sie dagegen erst bei $\lambda = 507$ und wurde total bei $\lambda = 484$. Es war nicht möglich, durch Erweiterung resp. Verengerung des Collimatorspaltes der Absorptionsgrenze in beiden Lösungen die gleiche Lage zu geben.

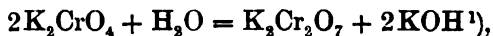
Während bei dem Kaliumchromat der verdünnten Lösung das breitere Absorptionsgebiet zukommt, weicht bei dem Kaliumbichromat bei der verdünnten Lösung die Absorptionsgrenze nach dem Violett zurück. Beide Abweichungen dürften sich aus einer chemischen Umsetzung erklären. Nach den Versuchen von Settegast³⁾ ist das „Absorptionsverhältniss“ (berechnet auf die Gruppe CrO_3) für das Kaliumchromat

1) K. Vierordt, l. c. p. 94 resp. 90.

2) Die Lage der Absorptionsgrenze für verschieden concentrirte Lösungen bestimmte Müller. Pogg. Ann. 72. p. 76. 1847.

3) H. Settegast, Wied. Ann. 7. p. 242. 1879.

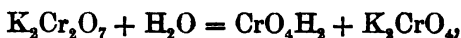
grösser als für das Bichromat und für dieses wiederum grösser als für die Chromsäure; oder die Gruppe CrO_3 absorbiert am wenigsten im Chromat, mehr im Bichromat und am meisten in der Chromsäure. — Findet in der stark verdünnten Lösung von Kaliumchromat eine Umsetzung, wenn auch nur theilweise, nach der Formel statt:



so wird die Absorption der Lösung intensiver, die Absorptionsgrenze wird sich weiter in das Spectrum verschieben, weil die Absorption des Bichromates stärker ist als die des Chromates.

Die Verschiebung der Absorptionsgrenze stimmt mit der Beobachtung von Sabatier²⁾ überein, dass mit der Verdünnung eine Zunahme des Absorptionscoefficienten stattfindet. Sabatier führt dieselbe ebenfalls auf die Bildung des Bichromates zurück.

Die Verschiebung der Absorptionsgrenze in der verdünnten Lösung von *Kaliumbichromat* dürfte sich aus der Bildung von Chromsäure erklären lassen. Findet in derselben eine theilweise Umsetzung nach der Formel statt:



so wird die Absorption einerseits stärker, weil diejenige der Gruppe CrO_3 in der Chromsäure diejenige in dem Bichromat übertrifft, andererseits wird sie schwächer, weil die Absorption derselben Gruppe in dem Chromat geringer ist als in dem Bichromat. Das Resultat ist also eine Differenzwirkung, bei welcher jedoch die Wirkung des Chromates überwiegt, sodass durch die chemische Veränderung in der verdünnten Lösung eine Verringerung der Absorption, ein Zurückweichen der Absorptionsgrenze eintritt. Die Zunahme der Absorption bei dem Uebergange von Kaliumbichromat zur Chromsäure ist nämlich sehr gering, die Abnahme derselben dagegen beim Uebergang von Bichromat zum Chromat ziemlich bedeutend. — Für diese

1) Diese Gleichung würde ganz derjenigen entsprechen, welche Settegast zu Grunde legt, um die Verdrängung der Chromsäure aus K_2CrO_4 durch andere Säuren zu bestimmen. Ebenso wie dort durch die Säure ein Theil des Kalium gebunden und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gebildet wird, würde dies hier durch den Einfluss des Wassers geschehen.

2) P. Sabatier, C. R. 103. p. 49. 1886.

Erklärung aus einer rein chemischen Veränderung in der verdünnten Lösung spricht auch der Umstand, dass bei einer ersten Beobachtung derselben (gleich nach ihrer Herstellung) die Absorptionsgrenze an derselben Stelle beobachtet wurde wie bei der concentrirten Lösung, und dass erst bei der nochmaligen Beobachtung am folgenden Tage eine Verschiebung der Grenze constatirt werden konnte. (Das Vorhandensein der freien Chromsäure würde dabei verhindern, dass das nach der zweiten Gleichung gebildete K_2CrO_4 sich in der auch für dieses sehr verdünnten Lösung entsprechend der ersten Gleichung in Bichromat zurückverwandelt.)

Zu der Annahme, dass sich Chromsäure in den verdünnten Lösungen des Kaliumbichromates bildet ist auch Walden¹⁾ bei Bestimmungen der electrischen Leitfähigkeit gelangt.

5) Kaliumferricyanid. $K_3Fe(CN)_6$. $m = 329,67$.

Lösung 1. $d_1 = 0,1159$ cm, $c_1 = 274,6$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{3}$ Mol. $K_3Fe(CN)_6$ in 0,4 l, $p_1 = 18,6$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,04$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{3}$ Mol. $K_3Fe(CN)_6$ in 2747 l, $p_2 = \frac{1}{369}$ Atm.; $c_1 : c_2 = 6865 : 1$.

Beide Lösungen zeigten eine Absorption des violetten Endes mit einem unbedeutenden, davor gelagerten Halbschatten. Derselbe begann bei $\lambda = 483$ und ging bei $\lambda = 473$, also ziemlich rasch, in totale Absorption über. Die Grenze des Kernschattens sowie diejenige des Halbschattens ist in beiden Lösungen vollkommen identisch, obgleich ihre Concentrationen sich verhielten wie 6865:1.

Es ist daraus, im Gegensatz zu den Schlüssen von Hrn. Walter²⁾ die Folgerung zu ziehen, dass sich hier die Constitution der gelösten Molecule mit der Verdünnung, selbst innerhalb sehr weiter Concentrationsgrenzen nicht ändert, wie dies innerhalb engerer Grenzen bereits die Versuche von Böhlendorff³⁾ zeigen.

6) Kupfersulfat. $CuSO_4 + 5H_2O$. $m = 249,36$.

Die Absorption des Kupfersulfates ist quantitativ von Glan⁴⁾ verfolgt worden, der den Schwächungscoefficienten aus

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 73. 1888.

2) B. Walter, Wied. Ann. 38. p. 117. 1869.

3) W. Böhlendorff, Wied. Ann. 43. p. 784. 1891.

4) P. Glan, Wied. Ann. 3. p. 65. 1878.

verschieden concentrirten Lösungen bestimmte. Ausgehend von einer gesättigten Lösung ergaben sich die Unterschiede des Schwächungscoëfficienten bis zu einer Lösung, die mit 7 Theilen Wasser gemischt war, nur so gering, dass ihre Grösse derjenigen der Beobachtungsfehler nahe stand.

Lösung 1. $d_1 = 0,902$ cm, $c_1 = 340,1$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol CuSO₄ in 0,37 l, $p_1 = 30,2$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,387$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol CuSO₄ in 325 l, $p_2 = \frac{1}{20}$ Atm.

$$c_1 : c_2 = 879 : 1.$$

Lösung 1 zeigt eine totale Absorption des rothen Endes bis $\lambda = 623$, daran anschliessend einen Halbschatten bis $\lambda = 596$, ausserdem eine geringe Absorption im Violett. Bei der verdünnten Lösung addirt sich zu der Absorption des gelösten Salzes noch diejenige des Lösungsmittels, des Wassers; infolge dessen reicht die totale Absorption des rothen Endes bis $\lambda = 613$, der daran anschliessende Halbschatten bis $\lambda = 582$. Innerhalb des letzteren ist der schmale Absorptionsstreifen des Wassers bei $\lambda = 600$ sichtbar.

Der Charakter des Spectrums war in beiden Lösungen der gleiche, es darf daher wohl auch die Constitution derselben als identisch angenommen werden, da die Verschiebung der Absorptionsgrenze sich aus der Absorption des Wassers vollkommen erklärt. Da nach H. W. Vogel¹⁾ das Kupfervitriol im festen und gelösten Zustande dasselbe Absorptionsspectrum besitzt, so ist also die Molecularstruktur vom festen Zustande an bis zu der angewandten Verdünnung als gleich zu betrachten.

Ebenso wenig wie bei Kupfersulfat zeigte sich bei Kupferacetat mit der Verdünnung eine Veränderung im Charakter des Spectrums. Die Beobachtung der Absorptionsgrenze im Roth war auch bei diesem Salze für verdünnte Lösungen durch die Absorption des Wassers beeinträchtigt.

Von den in der Gruppe (A) untersuchten fünf Körpern mit einseitiger Absorption zeigen also Pikrinsäure, Kaliumferricyanid und Kupfersulfat selbst innerhalb weiter Concentrationsgrenzen keine Veränderung des Absorptionsspectrums.

1) H. W. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 409.

Die Verschiebung der Absorptionsgrenze für Kaliumchromat und Bichromat ist auf eine chemische Einwirkung des Wassers in den stark verdünnten Lösungen zurückzuführen.

B) Chromsalze.

Die Absorptionscurven der beigegebenen Tafel geben für die verschiedenen Chromverbindungen die Einzelheiten der Absorptionsspectren wieder, von denen einige bei früheren Beobachtungen noch nicht angeführt worden sind; sie entsprechen verhältnissmässig concentrirten Lösungen. Dieselben wurden zum Theil in einer prismatisch zulaufenden Flasche untersucht, welche leicht die absorbirende Schichtdicke so verändern liess, dass auch die feineren Schattirungen des Absorptionsspectrums deutlich hervortraten. — In den verdünnten Lösungen auf 8 m langer absorbirender Schicht werden diese Einzelheiten, welche alle im Roth liegen, durch die Absorption des Wassers überdeckt und sind daher nicht mehr zu erkennen. Der Vergleich der Absorptionsspectra verschiedener Chromsalze musste sich somit auf die Beobachtung eines allen Salzen eigenthümlichen breiten Absorptionsbandes im Gelb und Gelbgrün beschränken.

Die Beobachtung desselben wird dadurch erschwert, dass seine Grenzen bereits in der concentrirten Lösung ziemlich verwaschen sind und mit der Verdünnung meist noch unbestimmter werden. Infolge dessen ist es, besonders bei den verdünnten Lösungen öfters nicht möglich, die Lage des Streifens mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Trotzdem lässt sich aber doch in allen Fällen selbst in der äussersten Verdünnung sicher feststellen, ob die Lage des Streifens für verschiedene Salze gleich oder verschieden ist und zwar am leichtesten, wenn der schmale Absorptionsstreifen des Wassers ($\lambda = 600$), welcher in dem Absorptionsgebiete der Chromsalze liegt, gewissermaassen als Index zur Bestimmung der Lage des Absorptionsbandes benutzt wird.

Die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen im festen und gelösten Zustande und ihre Aenderungen mit zunehmender Temperatur sind von Erhard¹⁾ beobachtet worden.

1) Th. Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. Inaug.-Diss. Leipzig 1875.

1) Chromchlorid.¹⁾ $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot m = 317,3$.

Die concentrirte Lösung wurde hergestellt durch Kochen von Chromchlorid in Wasser unter Zusatz von etwas Zink.

Lösung 1. $d_1 = 0,1205 \text{ cm}$, $c_1 = 290 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. Cr_2Cl_6 in 10,18 l, $p_1 = 20,7 \text{ atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,044 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. Cr_2Cl_6 in 1200 l, $p_2 = \frac{1}{323} \text{ atm}$.

Die concentrirte Lösung liess die Abschattirungen des Hauptabsorptionsstreifens nach dem Roth zu erkennen (s. Tafel, Spectrum 2), zeigte diesen selbst von $\lambda = 616$ bis 558 , mit der Mitte auf $\lambda = 587$, und absorbirte das violette Ende von $\lambda = 433$ an. Bei der verdünnten Lösung lag der Streifen auf derselben Stelle und ebenso die Absorptionsgrenze des violetten Endes.

Ausser Lösung 2 wurde noch eine Lösung 3 in derselben Schichtdicke ($791,8 \text{ cm}$) von der Concentration $0,029 \text{ gdm}^{-3}$ untersucht, welche also ein $\frac{1}{6}$ Mol. (Cr_2Cl_6) in 1800 l enthielt. Der Absorptionsstreifen war entsprechend der geänderten Concentration etwas schmaler, er erstreckte sich von $\lambda = 609$ bis 564 , hatte also dieselbe mittlere Lage wie in der Lösung 2 behalten. Die Absorption am rothen Ende war nahezu die gleiche geblieben, dagegen hatte die Absorption im Violett wesentlich zugenommen, sodass das Spectrum bereits bei $\lambda = 462$ sein Ende erreichte. — Die Zunahme der Absorption am violetten Ende zeigt sich in gleicher Weise bei mehreren anderen Chromsalzen und beruht vielleicht auf einer Hydrolyse (s. p. 780).

Chromchlorid zeigt also selbst in einer Lösung, deren Concentration 10000 mal geringer war als diejenige der Lösung 1 keine Verschiebung des Absorptionsstreifens.

2) Schwefelsaures Chromoxyd. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$
 $m = 716,8$.

Lösung 1. $d_1 = 0,911 \text{ cm}$, $c_1 = 48 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ in 2,6 l, $p_1 = 1,4 \text{ atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,055 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ in 2250 l, $p_2 = \frac{1}{806} \text{ atm}$.

Das Absorptionsspectrum des Chromsulfates ist dem des Chromchlorides ähnlich, der breite Absorptionsstreifen liegt bei beiden Salzen nahezu an derselben Stelle.

1) Vgl. Erhard, l. c. p. 25.

Die concentrirte Lösung zeigte die Einzelheiten auf der linken Seite des Absorptionsstreifens (s. Tafel, Spectrum 3), welcher sich von $\lambda = 609$ bis 553 ausbreitete. Das Ende des Spectrum lag auf 418. Bei der verdünnten Lösung lag das Ende bereits auf 430, dagegen war der Bereich des Absorptionsstreifens wesentlich heller als bei Lösung 1, indem nur ein schwacher Schatten von 603 bis 562 ausgebreitet zu sein schien. Der Absorptionsstreifen des Wassers ($\lambda = 600$) beeinflusste die linke Seite desselben und liess diese Grenzen nicht genau feststellen.

Um den Absorptionsstreifen bei starker Verdünnung deutlicher hervortreten zu lassen, wurde eine etwas concentrirtere Lösung 3 hergestellt ($0,094 \text{ gdm}^{-3}$, $\frac{1}{8}$ Mol. in 1250 l). Der Streifen erschien in dieser Lösung bei der Schichtdicke 791,8 cm zu bequemer Beobachtung fast zu dunkel. Er breitete sich aus von $\lambda = 616$ bis 552, seine Mitte wurde ebenso wie bei Lösung 1 festgelegt auf 582. Der Absorptionsstreifen besitzt also in beiden Lösungen von dem Moleculargehalt $\frac{1}{8}$ Mol. $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ in 2,6 und in 1250 l eine unveränderte Lage, zeigt jedoch mit zunehmender Verdünnung das Bestreben zu verschwinden, während gleichzeitig die Absorption des violetten Spectralendes, ebenso wie bei dem Chromchlorid, zunimmt.

3) Salpetersaures Chromoxyd.¹⁾ $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$
 $m = 800,8$.

Lösung 1. $d_1 = 0,3188 \text{ cm}$, $c_1 = 121 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{8}$ Mol. $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6$ in 1,1 l, $p_1 = 3,4 \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,0484 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{8}$ Mol. $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6$ in 2750 l, $p_2 = \frac{1}{739} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 2500 : 1$.

Die concentrirte Lösung zeigt das auf der Tafel gezeichnete Spectrum 4. Sie lässt in dem Halbschatten am rothen Ende das relative Absorptionsmaximum bei $\lambda = 667$ erkennen und zeigt das Maximum des breiten Absorptionsbandes zwischen 616 und 577; nach dem Violett zu schliesst sich daran ein Halbschatten. Am violetten Ende beginnt die Absorption bei 513 und wird total bei 504. — In der verdünnten Lösung ist die Absorption am violetten Ende die

1) Erhard, l. c. p. 25.

gleiche, der Absorptionsstreifen reicht von $\lambda = 618$ bis 592 mit Halbschatten bis 578. Das Maximum desselben ist nach dem Violett zu durch den linearen Absorptionsstreifen des Wassers begrenzt.

Eine Verschiebung des breiten Absorptionsstreifens des salpetersauren Chromoxydes mit der Verdünnung hat also nicht stattgefunden. Derselbe liegt im Vergleich mit den übrigen untersuchten Chromverbindungen am weitesten nach dem rothen Ende des Spectrums zu, sodass der Absorptionsstreifen des Wassers diesmal das Absorptionsmaximum nicht wie bei dem Chlorid und Sulfat nach der linken, sondern nach der rechten Seite zu begrenzt.

4) Essigsäures Chromoxyd. ¹⁾ $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $m = 494,6$.

Lösung 1. $d_1 = 0,116$ cm, $c_1 = 74,1$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ in 1,1 l, $p_1 = 3,4$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,0108$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ in 7630 l, $p_2 = \frac{1}{2051}$ Atm.

$c_1 : c_2 = 6861 : 1$.

Die concentrirte Lösung zeigt eine Absorption des Roth mit Halbschatten bis $\lambda = 680$, den breiten Absorptionsstreifen von 596 bis 537 und eine unbedeutende Absorption des violetten Endes. Bei der verdünnten Lösung ist am rothen Ende die Absorption des Wassers von Einfluss, das violette Ende ist etwas dunkler. Der breite Streifen hat die gleiche Lage wie in Lösung 1, an seiner linken Seite liegt der lineare Absorptionsstreifen des Wassers. Eine Verschiebung des Streifens war nicht festzustellen. Also selbst in der Verdünnung von $\frac{1}{6}$ Mol. $[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]$ in 7630 l behielt der Absorptionsstreifen die dem Acetat charakteristische Lage bei, welche von der des Chlorides und Sulfates, besonders aber von der des Nitrates verschieden ist.

Nachdem die Lösung 2 zwei Tage lang in den Absorptionsröhren eingefüllt geblieben war, war das Absorptionsspectrum nicht mehr zu erkennen; Violett, Blau und Blaugrün war ganz verschwunden, Grün, Gelb und Roth war so dunkel, dass irgend welche Einzelheiten in diesem Bereich nicht mehr

1) Erhard, l. c. p. 27.

erkennbar waren. Obgleich die Lösung nicht intensiv gefärbt war, liess sie doch nur ein sehr lichtschwaches Absorptionsspectrum übrig. Es hat wohl in dem essigsauren Chromoxyd bei längerem Stehen dieselbe chemische Umsetzung stattgefunden, wie in einer Beobachtungsreihe des Chromalaun (s. u.).

5) Oxalsaures Chromoxyd¹⁾ $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.
 $m = 431,6$.

Lösung 1. $d_1 = 0,3188 \text{ cm}$, $c_1 = 48,4 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Molekül $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in 1,5 l, $p_1 = 2,5 \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,019 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Molekül $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in 3784 l, $p_2 = \frac{1}{1017} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 2495 : 1$.

Die concentrirte Lösung zeigte eine Absorption des rothen Endes und einen breiten Absorptionsstreifen von $\lambda = 618$ bis 531, dessen Maximum sich von 603 bis 547 erstreckte. Die Lage des Streifens entspricht im wesentlichen der auf der Tafel unter Nr. 6 verzeichneten, welche einer Lösung von beliebiger Concentration in solcher Schichtdicke zukommt, dass die Einzelheiten des Streifens deutlich hervortraten. Das Ende des Spectrums lag in Lösung 1 bei $\lambda = 447$. — Die Beobachtung der verdünnten Lösung 2 war ausnehmend schwierig, weil der Absorptionsstreifen sehr verwaschen und undeutlich war, und die Beobachtung noch durch den schmalen Wasserstreifen, welcher in seinen Bereich fällt, beeinträchtigt wurde. Im Roth wurde die Absorption durch diejenige des Wassers überdeckt. Die Absorption des violetten Endes begann ebenfalls bei 447, der Streifen reichte von 616 bis 531.

Wenn die genaue Bestimmung des Absorptionsstreifens in Lösung 2 auch schwierig war, so liess sich doch sicher feststellen, dass derselbe in der Hauptsache rechts von dem Wasserstreifen ($\lambda = 600$) gelegen war, dass also seine Lage z. B. von der des Nitrates und Acetates verschieden war.

Bei Herstellung der concentrirten Lösung bildete sich zunächst ein graugrüner Niederschlag, von dem sich der grösste Theil wieder löste.

6) Chromalaun²⁾ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. $m = 999,12$.

1) Erhard, l. c. p. 27.

2) Hinsichtlich des Absorptionsspectrums vgl. Erhard, l. c. p. 24;

Lösung 1. $d_1 = 0,5863$ cm, $c_1 = 137$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{6}$ Molekül $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4]$ in 1,2 l, $p_1 = 3,1$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,101$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{6}$ Molekül $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4]$ in 1659 l, $p_2 = \frac{1}{446}$ Atm.

$$c_1 : c_2 = 1356 : 1.$$

Die Lösung 1 zeigte einen ausgesprochenen Absorptionsstreifen, dessen Maximum sich von $\lambda = 610$ bis 558 erstreckte, derselbe liess nach dem Roth zu die Schattirungen (vgl. Tafel Spectrum 7) erkennen; er fällt nach dieser Seite schneller ab als nach dem Violett. Die Einzelheiten des Absorptionsstreifens auf dessen linker Seite blieben auch noch erkennbar bei der Concentration 0,62 gdm⁻³ in der Schichtdicke 202 cm. Bei geringeren Concentrationen in entsprechend längerer Schicht wurden dieselben durch die Absorption des Wassers überdeckt.

Das Aussehen des Streifens bei der Lösung 2 war insofern unterschieden, als derselbe (eben so wie bei dem schwefelsauren Chromoxyd) nur als sehr unbestimmter Schatten angedeutet war, dessen Lage nicht genau bestimmt werden konnte; er erstreckte sich etwa von 616 bis 552. Innerhalb dieses Bereiches liegt der schmale Wasserstreifen. Das ganze Spectrum war ziemlich dunkel und recht undeutlich. Am violetten Ende begann die Absorption mit einem Halbschatten, der bei 458 in eine totale Absorption überging, während bei der concentrirten Lösung die Grenze der Absorption erst bei 423 gelegen war.

Mit dieser Beobachtung stimmte das Resultat einer anderen Beobachtungsreihe überein, bei welcher der breite Absorptionsstreifen in der verdünnten Lösung gänzlich verschwunden war, indem sich dafür an die totale Absorption des violetten Endes ein breites Gebiet partieller Absorption anschloss.¹⁾ Das ganze Spectrum nahm dabei dasselbe Aussehen an wie bei der verdünnten Lösung des essigsäuren Chromoxydes, nachdem dieselbe einige Zeit gestanden hatte.

Mit der Verdünnung zeigt also Chromalaun ein Verblässen

Müller, Pogg. Ann. 72. p. 76. 1847; H. W. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 418; K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren etc. 1873. p. 95.

1) Vgl. Böhlendorff, Inauguraldiss. p. 34.

des Absorptionsstreifens, entsprechend dem Sulfat (es ist auch in sehr verdünnten Lösungen in Kaliumsulfat und Chromsulfat zerfallen), und ferner eine Zunahme der Absorption des violetten Endes, welche in gleicher Weise bei dem Chlorid, Sulfat und Acetat beobachtet worden ist. Die für verschiedene Chromverbindungen gleichartige Veränderung des Spectrums deutet auf eine analoge chemische Umsetzung hin.

7) Oxalsaures Chromoxydkali¹⁾ $\text{CrK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.
 $m = 487,7$.

Dieses Salz ist seiner Constitution nach mit den ersten fünf Chromverbindungen nicht vergleichbar. Dasselbe wurde untersucht, um das Verhalten des von Brewster²⁾ zuerst beobachteten schmalen Absorptionsstreifen $\lambda = 704$ bei starker Verdünnung zu verfolgen. Um denselben in der concentrirten Lösung 1 hinreichend stark hervortreten zu lassen, musste dieselbe in solcher Schichtdicke beobachtet werden, dass das breite Absorptionsband wesentlich ausgedehnter war, als bei den übrigen untersuchten Chromverbindungen. Die Lage des Maximums desselben kann daher, wie aus der Zeichnung (Spectrum 8) ersichtlich ist, nicht mit den Maximis der übrigen Absorptionsstreifen verglichen werden.

Lösung 1. $d_1 = 0,116 \text{ cm}$, $c_1 = 176,5 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{3}$ Molecul $\text{CrK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in 0,92 l, $p_1 = 8,1 \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,026 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{3}$ Molecul $\text{CrK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in 6250 l, $p_2 = \frac{1}{840} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 6788 : 1$.

Lösung 1 zeigte im Roth die gezeichneten Schattirungen. Das Maximum des Absorptionsstreifens dehnte sich aus von $\lambda = 616$ bis 537, die Grenze der totalen Absorption des violetten Endes lag auf 448. — Bei der Lösung 2 hatte der Streifen die gleiche Lage behalten, dagegen war der lineare Streifen $\lambda = 704$ innerhalb des Absorptionsgebietes des Wassers nicht mehr erkennbar.

Die Gruppe (B) umfasst fünf Salze des Chroms mit verschiedenen Säuren, ausserdem Chromalaun und oxalsaures

1) Erhard, l. c. p. 26.

2) D. Brewster, Pogg. Ann. 37. p. 315. 1836.

Chromoxydkali. Dieselben zeigen bis zu starker Verdünnung (bei dem essigsauren Chromoxyd war in der verdünnten Lösung ein Grammäquivalent erst in 7630 l enthalten) in keinem einzigen Falle eine Verschiebung des Streifens, vielmehr liess sich stets auch in der verdünnten Lösung noch die für jedes Salz charakteristische Lage des Streifens erkennen. Zuweilen zeigte sich bei der Verdünnung ein Verblässen des Absorptionsstreifens und eine Zunahme der Absorption des violetten Endes, welche durch eine Hydrolyse hervorgerufen sein dürfte (s. u. p. 780).

C) Uransalze.

Die Absorptionsspectra der Uransalze sind genauer von Oeffinger ¹⁾ bestimmt, welcher feststellte, dass eine völlig übereinstimmende Lage aller Absorptionsstreifen für keine zwei verschiedenen Salze vorhanden sei. Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf drei auch von ihm untersuchte Salze: Uranyl nitrat, -acetat und -chlorid. Dieselben zeigen sämtlich eine Reihe von Absorptionsstreifen, welche im Grün beginnend bis tief in das Blau hinein sich erstrecken. Da das electrische Licht im Grün zwar hell ist, im Blau dagegen nur eine geringere Helligkeit besitzt, welche die Lage der Absorptionsstreifen in diesem Theile des Spectrums nur schwach und schwer erkennbar hervortreten lässt, so wurde in den genannten drei Salzen nur die Lage der ersten beiden Absorptionsstreifen (von Roth an gerechnet) genauer bestimmt und die Wahl der Schichtdicken so getroffen, dass gerade diese recht deutlich hervortraten. Alsdann fielen die folgenden, nach dem Violett zu gelegenen Streifen bereits in das Gebiet der totalen Absorption des violetten Endes, und es konnte ihre Lage nicht mehr bestimmt werden. Es zeigte sich jedoch, dass bereits die beiden ersten Streifen hinreichend genau das jedem der Salze eigenthümliche und selbst bei starker Verdünnung unveränderliche Absorptionsspectrum erkennen liessen.

1) Uranyl nitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. $m = 503,48$.

Lösung 1. $d_1 = 0,2304 \text{ cm}$, $c_1 = 569 \text{ g dm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in 0,44 l, $p_1 = 25,4 \text{ Atm}$.

1) H. Oeffinger, Ueber die Lichtabsorptionen der Uransalze. Inaug.-Diss. Tübingen 1866.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,166 \text{ g dm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in 1516 l, $p_2 = \frac{1}{136} \text{ Atm}$.

$$c_1 : c_2 = 3428 : 1.$$

Die beiden Lösungen zeigten je zwei Absorptionsstreifen, ein dritter wurde in dem Gebiet der partiellen Absorption des violetten Endes vermuthet, konnte jedoch nicht genauer beobachtet werden. Auch die Lage der ersten Streifen liess sich nur schwierig feststellen, weil ihre Grenzen ziemlich verwaschen waren, sie erstrecken sich von $\lambda = 492$ bis 485, bez. $\lambda = 478$ bis 468. Die totale Absorption begann bei $\lambda = 447$. — Die Bestimmung der Lage der Streifen ist in guter Uebereinstimmung mit den Angaben von Oeffinger.

In Lösung 2 lagen die Streifen an der gleichen Stelle; sollte eine Verschiebung derselben nach dem Roth eingetreten sein, so war dieselbe so gering, dass sie nicht sicher als eine Veränderung des Spectrums bezeichnet werden kann. — In einer anderen Beobachtungsreihe¹⁾, bei der die Verdünnung noch etwas weiter getrieben war, zeigte sich mit der Verdünnung eine Verschiebung beider Streifen nach dem Roth zu.

Das Uranylnitrat besitzt die Eigenthümlichkeit, dass in concentrirter Lösung deutlich nur zwei Streifen zu sehen sind, dass dagegen bereits der dritte Streifen an der Grenze einer totalen Absorption des violetten Spectraltheiles liegt, welche sich durch eine Verkleinerung der absorbirenden Schichtdicke nicht in einzelne Absorptionsstreifen auflösen lässt. Dagegen zeigen die verdünnten Lösungen bei passend gewählter Schichtdicke bis zu sieben Absorptionsstreifen, deren Lage bereits durch Stokes²⁾, Hagenbach³⁾ und Morton und Bolton⁴⁾ bestimmt worden ist. Es besteht also innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen kein Parallelismus zwischen Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht.

H. W. Vogel⁵⁾ beobachtete bei dem Nitrat in festem Zustande fünf Absorptionsstreifen, im gelösten dagegen nur drei (wahrscheinlich also in einer concentrirten Lösung). Er schloss

1) Vgl. W. Böhlendorff, l. c. p. 44.

2) Stokes, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 4. p. 273. 1854.

3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. 146. p. 395. 1872.

4) H. Morton und C. Bolton, Chem. News. 28. p. 47. 1873.

5) H. W. Vogel, Spectralanalyse 2. Aufl. p. 270. 1889.

daraus auf einen „auffallenden“ Unterschied der Absorptionsfähigkeit beider Zustände, der jedoch nur im beschränkten Umfange besteht, indem die Streifen für die verdünnteren Lösungen wieder auftreten und dieselbe Lage haben, wie für den festen Zustand.

2) Uranylacetat, $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. $m = 425,4$.

Lösung 1. $d_1 = 1,772 \text{ cm}$, $c_1 = 29 \text{ g dm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in 7,3 l, $p_1 = 1,5 \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,065 \text{ g dm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in 3256 l, $p_2 = \frac{1}{202} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 446 : 1$.

Lösung 1 zeigte zwei Absorptionsstreifen von nahezu gleicher Intensität, dieselben erstreckten sich von $\lambda = 494$ bis 487 bez. $\lambda = 482$ bis 473; die totale Absorption des violetten Endes begann bei 453. In Lösung 2 hatten die Streifen die gleiche Lage und auch das gleiche Intensitätsverhältniss behalten. Während sie jedoch in ersterer Lösung nur als schwache Schatten angedeutet waren, traten sie in letzterer sehr deutlich hervor. Die totale Absorption begann bei 458, ihre Lage war also fast unverändert.

Oeffinger¹⁾ beobachtete die ersten beiden Streifen überhaupt nicht. Er erkennt darin eine bedeutende Abweichung des Spectrums des essigsauren Uranoxydes von demjenigen vieler anderer Uransalzen, indem der erste Absorptionsstreifen desselben wesentlich weiter nach dem Violett zu gelegen sei, als der entsprechende Streifen der anderen Salze.

Beobachtungen mit einigen zwischen Lösung 1 und 2 gelegenen Concentrationen bestätigten, dass die beiden erwähnten Absorptionsstreifen bei der Verdünnung wesentlich intensiver sind. So zeigte eine Lösung vor der Concentration $0,76 \text{ g dm}^{-3}$ in der Schichtdicke 50,85 cm die beiden Streifen und eine Absorption des violetten Endes, welche durch eine Verkleinerung der Schichtdicke nicht in einzelne Streifen aufgelöst werden konnte. Die entsprechende concentrirte Lösung von der Concentration $119,1 \text{ g dm}^{-3}$ übte jedoch in der Schichtdicke 0,3227 cm, also bei gleichem Werthe des Productes aus Concentration und Schichtdicke, im ganzen Spectrum eine geringere Absorption

1) Th. Oeffinger, l. c. p. 26.

aus; die beiden ersten Streifen waren überhaupt nicht mehr erkennbar, und es löste sich die totale Absorption im Violett in einzelne Absorptionsstreifen auf. Es kommen also dem Uranylacetat auch sechs oder sieben Streifen zu, die im Vergleich zu den entsprechenden des Nitrates sämmtlich nach dem Roth hin verschoben erscheinen.

Bei dem Uranylnitrat und -acetat ist also ein Einfluss der Concentration auf den Charakter des Absorptionsspectrums zu erkennen, indem nicht durchgängig eine Verringerung der Concentration durch eine entsprechende Vergrösserung der absorbirenden Schichtdicke ausgeglichen werden kann. Die Absorptionsstreifen der Salze zerfallen gewissermaassen in zwei Gruppen, von denen bei gewissen Concentrationen bald die eine deutlicher hervortritt, bald die andere. In concentrirten Lösungen des Nitrates zeigte sich nur die erste, in verdünnten beide; bei äusserster Verdünnung wurde ferner in einer Beobachtungsreihe eine Verschiebung der ersten Streifengruppe nach dem Roth beobachtet, wodurch dieselbe die gleiche Lage bekommt wie bei dem Acetat. Bei dem Acetat ist in concentrirter Lösung die zweite Gruppe deutlich erkennbar, die erste nur schwach angedeutet; bei der verdünnten ist die Absorption im ganzen Spectrum intensiver, die erste tritt deutlicher hervor, während die zweite in einem Gebiete totaler Absorption des violetten Endes verschwindet.

Diese Erscheinungen lassen sich z. B. erklären, wenn man die erste Gruppe der Absorptionsstreifen ($\lambda = 494$ bis 487 und $\lambda = 482$ bis 473) einem löslichen Uranoxyd zuschreibt, dessen Existenzfähigkeit von Graham¹⁾ vermuthet wird. Dasselbe würde sich im Acetat, dem Salze der schwächeren Säure, bereits in concentrirten Lösungen bilden, in verdünnten Lösungen jedoch in grösserem Maasse vorhanden sein und daher die erste Streifengruppe deutlicher hervorheben. Bei dem Nitrat, dem Salze der stärkeren Säure, dagegen würde es sich erst bei äusserster Verdünnung bilden. Daher zeigt die obige Lösung 2 bei dem Gehalt von 1 Grammäquivalent in 1500l noch das Nitratspectrum, während das Oxydspectrum erst bei noch stärkerer Verdünnung hervortritt. — Für eine chemische Ein-

1) Th. Graham, Lieb. Ann. 121. p. 1. 1861.

wirkung des Lösungswassers spricht der Umstand, dass sowohl die Nitrat- wie die Acetatlösungen bei längerem Stehen einen Niederschlag absetzten.

3) Uranylchlorid, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot m = 342,31$.

Lösung 1. $d_1 = 0,3188 \text{ cm}$, $c_1 = 320 \text{ g dm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül UO_2Cl_2 in $0,53 \text{ l}$, $p_1 = 21,1 \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,128 \text{ g dm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül UO_2Cl_2 in 1337 l ; $p_2 = \frac{1}{120} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 2500 : 1$.

Die Lösungen zeigten je drei Absorptionsstreifen, deren Lage und Helligkeitsvertheilung in beiden Fällen identisch war. Der erste Streifen von $\lambda = 495$ bis 487 war der hellste, der folgende von 482 bis 472 war dunkler, der dritte von 465 bis 456 lag schon an der Grenze der Absorption des violetten Endes, welche etwa bei 453 total wurde.

Trotz des bedeutenden Konzentrationsunterschiedes zeigten die beiden Lösungen genau das gleiche Absorptionsspectrum.

Die Lage der beiden ersten Streifen ist fast die gleiche wie für das Acetat, dagegen wesentlich von der bei dem Nitrat beobachteten verschieden.

Innerhalb der angegebenen Konzentrationsgrenzen bleibt bei den drei untersuchten Uranylsalzen die für jedes derselben charakteristische Lage der beiden ersten, nach dem Roth zu gelegenen Absorptionsstreifen auch in der stark verdünnten Lösung erhalten.

D) Eosinsalze.

Die Eosinsalze sind von G. Krüss¹⁾ untersucht worden. Derselbe fand, dass das Helligkeitsminimum des für diese charakteristischen Absorptionsstreifens für Kalium- und Natrium-Eosin nahezu die gleiche Lage hat, dagegen für die Salze der Schwermetalle gegen das Blau hin verschoben ist. Auf die Concentration der Lösungen hat er dabei keine Rücksicht genommen.

Bei der nachstehenden Untersuchung der Eosinsalze²⁾ ist

1) G. Krüss, Chem. Ber. 18. p. 1426. 1885 und Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 312. 1888.

2) Mit Ausnahme des Natriumeosin erhielt ich die Eosinsalze durch

auf den Vergleich der Lage dieses Absorptionsstreifens bei verschiedenen Salzen ein besonderes Gewicht gelegt. Es mögen die Salze der Leichtmetalle Natrium und Kalium, ferner des einwerthigen Silbers und endlich das Eosin selbst als erste Gruppe zusammengefasst werden, während die Salze der Schwermetalle Aluminium und Kupfer die zweite Gruppe bilden mögen. Die einer jeden Gruppe angehörigen Salze verhalten sich hinsichtlich ihrer Absorption ganz ähnlich. Die Salze des Natriums und Kaliums sind in Wasser leicht löslich, die übrigen nur sehr wenig; die Lösungen sämtlicher Salze fluoresciren.

Trotz der theilweisen geringen Löslichkeit waren die Eosinsalze für die Beobachtung der Absorptionsspectren in äusserst verdünnten Lösungen doch ganz besonders geeignet. Dieselben zeigen nämlich in 8 m langer absorbirender Schichtdicke bereits bei sehr geringen Concentrationen den Absorptionstreifen sehr intensiv und mit verhältnissmässig scharfen, genau bestimmbaren Grenzen. Es war daher möglich, von denselben Lösungen zu untersuchen, die im Durchschnitt nur 0,0414 g gelöster Substanz in 1 l Lösung enthielten, also wesentlich verdünnter waren als die Lösungen der anderen untersuchten Substanzen. Der Gehalt der Lösungen war so gering, dass sie durch andere Beobachtungsmethoden kaum noch hätten untersucht werden können.

Die Ergebnisse der Beobachtung sind folgende:

1) Natriumeosin. $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_8$. $m = 691,97$.

Die concentrirten wässerigen Lösungen des Tetrabromfluoresceinnatrium sind so intensiv gefärbt, dass sie selbst nicht in Glaströgen von der geringsten Dicke untersucht werden konnten. Von ihnen wurde deshalb ein Tropfen zwischen zwei Glasplatten gebracht, deren Abstand nöthigenfalls durch eingeschobene Glimmerstückchen vergrössert wurde. Concentrationen oberhalb 25 gdm⁻³ zeigten jedoch zwischen den Platten, welche gegeneinander gedrückt eine absorbirende Schicht von minimaler Dicke einschlossen, doch nur einen einzigen breiten Absorptionstreifen, welcher wegen seiner Dunkelheit irgend

die Güte der Herren Prof. Dr. G. Krüss-München, Prof. Dr. O. Fischer-Erlangen und Dr. M. Busch-Erlangen, denen ich für dieselben auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank ausspreche.

welche Einzelheiten nicht erkennen liess. Erst bei der Concentration 25 gdm^{-3} , und ebenso bei 15 und 10 gdm^{-3} war innerhalb desselben ein Absorptionsminimum bemerkbar, welches ihn in zwei Streifen $\lambda = 527\text{—}513$ resp. $499\text{—}490$ von nahezu gleicher Intensität theilte. (Vgl. Spectrum 10.) Verringert man die Concentration auf 5 gdm^{-3} und 3 gdm^{-3} , so bleibt der linke Streifen intensiv, dagegen verblasst der rechte Streifen allmählich, und es wird dafür schliesslich bei 1 gdm^{-3} ein zweiter matter Absorptionsstreifen weiter nach dem Violett zu sichtbar. Das Spectrum besteht also jetzt aus zwei weiter von einander entfernten Streifen von wesentlich verschiedener Intensität, einem intensiven linken $\lambda = 527\text{—}513$ und einem matten rechten $\lambda = 490\text{—}479$. (Vgl. Spectrum 11.) Es mag unentschieden bleiben, ob bei dem Uebergang von der verdünnten Lösung zu der concentrirten wirklich eine Verschiebung des rechten matten Absorptionsstreifens stattfindet, oder ob sich über denselben ein intensiver überlagert, welcher ihn überdeckt und nicht mehr hervortreten lässt.¹⁾

Dass die Verschiedenheit der Spectren der concentrirten und verdünnten Lösung nicht etwa von der verschiedenen Schichtdicke herrührt, zeigt folgender Versuch. Zwei Lösungen von 10 und 1 gdm^{-3} wurden zwischen zwei $16,5 \text{ cm}$ lange, 5 cm breite Glasplatten gebracht, die an den Schmalseiten durch Gummiringe zusammengehalten waren. An der einen Schmalseite war ein Stück Papier von $0,09 \text{ cm}$ Dicke eingeklemmt; die Lösungen befanden sich also in einem sehr spitz keilförmig zulaufenden Raume; es konnte die Dicke der absorbirenden Schicht durch Vorbeiführen des Keils vor dem Spalt des Spectralapparates verändert werden. Bei der Lösung von 10 gdm^{-3} waren beide Streifen selbst in dünnster Schicht gleich dunkel; das Verhältniss der Intensitäten blieb bei zunehmender Schichtdicke das gleiche, bis die beiden Streifen endlich in einen einzigen zusammenflossen. Bei der Lösung 1 gdm^{-3} ist in dünner Schicht nur der linke, intensive Streifen sichtbar, bei dickerer Schicht tritt ein schwacher

1) Bei dem Tetraiodfluoresceinnatrium findet die analoge Veränderung statt, dass der rechte matte Absorptionsstreifen der verdünnten Lösung in der concentrirten Lösung verstärkt und nach dem Roth zu an den linken Streifen herangerückt erscheint.

Schatten nach dem Violett zu auf, der bei zunehmender Schichtdicke mit dem ersten Streifen zu einem breiten Bande verschmilzt, ohne dass bei diesem Uebergange ein so ausgesprochenes Minimum zwischen den Streifen an derselben Stelle sichtbar wäre, wo dies bei der concentrirten Lösung beobachtet worden ist. Befand sich bei der ersten Lösung vor dem Spalt des Apparates eine Stelle des Keils, welche etwa 1,5 cm von der Spitze entfernt war, so erschienen die beiden Streifen ebenso breit wie die dazwischen liegende hellere Partie; wurde bei der 10 mal verdünnteren Lösung eine Stelle des Keils benutzt, welche 10 mal weiter von der Spitze entfernt war, so war nur ein breites Absorptionsband sichtbar, das keine Einzelheiten mehr erkennen liess. — Der Spectraltypus der Lösung 1 gdm^{-3} ist derjenige, welcher bis zu den grössten Verdünnungen erhalten bleibt.¹⁾

Das Spectrum der ganz concentrirten Lösungen nähert sich insofern bereits dem Spectrum des festen Eosinnatriums, als beide Absorptionsstreifen die gleiche Intensität besitzen. Lässt man eine wässrige Lösung auf einer Glasplatte eintrocknen, so zeigt sie zwei Absorptionsstreifen von gleicher Dunkelheit (Spectrum 9), deren Breite mit der Dicke der Schicht variirt.²⁾ Bei einer eingetrockneten alkoholischen Lösung scheinen die Streifen die gleiche Lage zu haben; verglichen mit der concentrirten Lösung 10 gdm^{-3} zeigen sie eine Verschiebung nach dem Roth, welche bei dem linken Streifen besonders deutlich hervortritt.

Die Veränderung des Absorptionsspectrums innerhalb der Concentrationsgrenzen 10 gdm^{-3} und 1 gdm^{-3} beruht wohl auf einem Zerfall von Molecülcomplexen in Einzelmolecüle, sie lässt sich aber nur schwierig aus der Annahme erklären, dass sich die Molecüle in der Lösung 10 gdm^{-3} bereits in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden. Denn da sich in derselben 1 Grammmolecül in 69,2 l, und im gasförmigen Zustande bei Atmosphärendruck die gleiche Menge in 22,3 l befindet, so

1) Mit der Bestimmung des Einflusses dieser Veränderung der Absorption auf das Fluorescenzvermögen der Lösungen bin ich beschäftigt.

2) Die Lage der Streifen stimmt mit der von H. W. Vogel (Monatsber. d. Berl. Akad. 1878. p. 424) für festes Kaliumeosin angegebenen überein.

würde der Lösung ein Druck p von nur etwa $\frac{1}{3}$ Atmosphären entsprechen.

Wie bereits erwähnt, bleibt das Absorptionsspectrum für Concentrationen unterhalb 1 gdm^{-3} bei fortschreitender Verdünnung das gleiche. In der gewohnten Weise wurden zwei Lösungen mit einander verglichen:

Lösung 1. $d_1 = 0,0433 \text{ cm}$, $c_1 = 0,25 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_6$ in 1384 l, $p_1 = \frac{1}{134} \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,04137 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_6$ in 25,3 Mill. Litern, $p_2 = \frac{1}{2300000} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 18250 : 1$.

Lösung 1 zeigte zwei Absorptionsstreifen; der erste begann bei $\lambda = 530$, das Maximum erstreckte sich von $\lambda = 527$ bis 510 und war durch ein Gebiet schwacher Absorption von einem zweiten wesentlich geringeren Maximum getrennt, das sich von 490 bis 482 ausdehnte. Es war also die Partie $\lambda = 499$ bis 490 heller als die Umgebung, auf welcher gerade bei der concentrirten Lösung von der Concentration 10 gdm^{-3} ein Helligkeitsminimum gelegen war (vgl. Spectrum 10 bis 12).

Lösung 2 zeigte, obgleich sie 18250 mal verdünnter war, die gleiche Lage und dasselbe Intensitätsverhältniss der beiden Absorptionsstreifen.

Die in dem Concentrationsintervalle von 10 bis 1 gdm^{-3} beobachtete Aenderung des Absorptionsspectrums zeigt eine Aenderung in der Molecularstruktur der gelösten Molecüle an. Es liegt die Vermuthung nahe, dass diese Aenderung auch auf die electriche Leitfähigkeit der Lösungen einen Einfluss haben wird, falls man annehmen darf, dass die Leitfähigkeit in erster Linie von dem Bau der Molecüle abhängt, und dass gegenüber dem Einfluss desselben die Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel vernachlässigt werden kann. Es müsste alsdann eine Aenderung in der Absorptionsfähigkeit mit einer anomalen Aenderung der molecularen Leitfähigkeit verbunden sein und umgekehrt.

Nach der Methode von F. Kohlrausch habe ich mittelst des Telephons die Leitfähigkeit bestimmt und für die moleculare Leitfähigkeit verschieden concentrirter Lösungen folgende Werthe erhalten:

Concentration g dm^{-3}	20	10	5	1	0,1
$\frac{1}{2}$ Molecul $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_6$ ist enthalten in	17,3 l	84,6 l	69,2 l	346 l	3460 l
Moleculare Leitfähigkeit . . .	444,9	473,6	496,8	530,7	561,6

Dabei ist die Leitfähigkeit von $\text{Hg} = 10^6$ zu Grunde gelegt; die Beobachtungstemperatur betrug 15°C .

Die Aenderung des Absorptionsspectrums im Concentrationsintervalle von 10 gdm^{-3} bis 1 gdm^{-3} kommt also in keiner Weise in dem Verlauf der Werthe der Leitfähigkeit zum Ausdruck. Die Leitfähigkeit zeigt eine stetige Zunahme mit der Verdünnung, wie sich auch bei der graphischen Darstellung, wenn man die Concentrationen als Abscissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten aufträgt, an dem vollkommen regelmässigen Verlauf der betreffenden Curve zeigt.

2) Kaliumeosin. $\text{K}_2\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_6 \cdot m = 724,1$.

Das Kaliumeosin verhält sich dem Natriumeosin ganz gleich. Die zwei Absorptionsstreifen besitzen für ganz concentrirte Lösungen ebenfalls eine andere Lage und andere Intensitätsverhältnisse als für verdünntere Lösungen. Wurde eine Lösung $6,5 \text{ gdm}^{-3}$ in dem spitzen Keil (s. o.) untersucht, so zeigten sich zwei Absorptionsstreifen von nahezu gleicher Intensität, die Lage war nicht merklich verschieden von derjenigen der entsprechenden Streifen bei dem Natriumeosin. Selbst in ganz dünner Schicht waren beide deutlich erkennbar und auch dann beide nahezu von gleicher Dunkelheit. Dagegen war bei der 10 mal verdünnteren Lösung $0,65 \text{ gdm}^{-3}$ in dünner Schicht nur der linke Streifen sichtbar; nachdem dieser bei dicker werdender Schicht bereits intensiver und breiter geworden war als der entsprechende der Lösung $6,5 \text{ gdm}^{-3}$, kam ein zweiter Streifen als matter Schatten zum Vorschein, welcher im Vergleich zu dem zweiten Streifen der concentrirten Lösung nach dem Violett zu verschoben war. Das Verhältniss der Intensitäten und die Lage beider Streifen ist sowohl für die concentrirte wie die verdünntere Lösung dieselbe wie für das Natriumeosin, sodass die hierfür angegebene Zeichnung auch für das Kaliumsalz gilt. — Die Aehnlichkeit zwischen Natrium- und Kaliumeosin bleibt auch bestehen, wenn man bei dem Kalium zu grösseren Verdünnungen übergeht. Von Kaliumeosin wurden verglichen:

Lösung 1. $d_1 = 0,0479$ cm, $c_1 = 0,26$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $K_2C_{20}H_8Br_4O_8$ in 1523 l, $p_1 = \frac{1}{138}$ Atm.

Lösung 2. $d_2 = 791,8$ cm, $c_2 = 0,04157$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $K_2C_{20}H_8Br_4O_8$ in 25,2 Mill. Litern, $p_2 = \frac{1}{2200000}$ Atm.

$$c_1 : c_2 = 16530 : 1.$$

Lage und Aussehen der beiden Absorptionsstreifen war in beiden Lösungen genau das gleiche und zwar das gleiche wie beim Natriumeosin. Die so wesentlich verschieden concentrirten Lösungen besitzen dasselbe Absorptionsspectrum.

Das beobachtete Absorptionsspectrum der verdünnten Lösungen stimmt überein mit den Angaben von Lommel¹⁾ und Lubarsch²⁾.

Die Löslichkeit der vier folgenden Eosinsalze ist so gering, dass von der zur Herstellung der concentrirten Lösung abgewogenen Menge stets noch ein Theil ungelöst blieb. Die Concentration der Ausgangslösung konnte daher immer nur geschätzt werden; absichtlich wurde ihre Concentration eher zu gross als zu klein angenommen, um die Grenze bis zu welcher die Verdünnung getrieben wurde, nicht ohne hinreichende Berechtigung zu gross anzugeben. So ist z. B. die Concentration der Ausgangslösung des Eosinsilber zu 0,1 gdm⁻³ angegeben; sie ist eher kleiner als grösser, dementsprechend wäre auch die Concentration der Lösung 2 eher kleiner, sodass also in derselben ein Gramm-äquivalent vielleicht erst in einer grösseren Anzahl von Litern als in 28,9 Millionen enthalten ist.

Infolge der geringen Löslichkeit war es bei keinem der vier Salze möglich, so concentrirte Lösungen wie für das Natrium- und Kaliumsalz herzustellen und zwischen Platten zu untersuchen. Das bei ihnen beobachtete Absorptionsspectrum entspricht also demjenigen der verdünnten Lösungen des Natrium- und Kaliumeosin.

3) Eosin. $C_{20}H_8Br_4O_8 = 647,85$.

Lösung 1. $d_1 = 0,1205$ cm, $c_1 = 0,08$ gdm⁻³, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $C_{20}H_8Br_4O_8$ in 4049 l, $p_1 = \frac{1}{363}$ Atm.

1) Lommel, Pogg. Ann. 159. p. 529. 1876.

2) Lubarsch, Wied. Ann. 6. p. 261. 1879.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,04122 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5$ in 26,6 Mill. Lit., $p_2 = \frac{1}{2400000} \text{ Atm.}$
 $c_1 : c_2 = 6557 : 1.$

Beide Lösungen zeigten einen dunklen Absorptionsstreifen und nach dem Violett zu einen sehr matten Schatten, dessen Lage schwer bestimmbar war. Die Streifen hatten in beiden Lösungen dieselbe Lage und zwar ungefähr dieselbe wie in den Lösungen des Natriumeosin.

4) Eosinsilber. $\text{Ag}_2\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 879,73.$

Lösung 1. $d_1 = 0,1205 \text{ cm}$, $c_1 = 0,1 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Ag}_2\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5$ in 4399 l, $p_1 = \frac{1}{394} \text{ Atm.}$

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,04152 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{Ag}_2\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5$ in 28,9 Mill. Lit., $p_2 = \frac{1}{2600000} \text{ Atm.}$
 $c_1 : c_2 = 6579 : 1.$

Wiederum sind zwei Streifen sichtbar, ein linker stärkerer, ein rechter schwächerer, nahezu an derselben Stelle wie bei dem Natriumeosin. Lage und Intensitätsverhältniss der Streifen sind in beiden Lösungen die gleichen, eine Veränderung in dem Absorptionsspectrum hat bei der Verdünnung nicht stattgefunden.

Aus der erwähnten Arbeit des Hrn. G. Krüss ist nicht ersichtlich, ob er auch das Silbersalz untersucht hat. Das Silber steht als einwerthiges Metall dem Natrium und Kalium nahe, und das Salz desselben zeigt dementsprechend den Absorptionsstreifen an derselben Stelle wie diejenigen dieser Leichtmetalle, dagegen an einer anderen als die der Schwermetalle.

5) Aluminium-Eosin. $\text{Al}_2(\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5)_3 = 2591,76.$

Lösung 1. $d_1 = 0,1205 \text{ cm}$, $c_1 = 0,2 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. $\text{Al}_2(\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5)_3$ in 2160 l, $p_1 = \frac{1}{581} \text{ Atm.}$

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,04805 \text{ gdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{6}$ Mol. $\text{Al}_2(\text{C}_{20}\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}_5)_3$ in 14,2 Mill. Lit., $p_2 = \frac{1}{3800000} \text{ Atm.}$
 $c_1 : c_2 = 6557 : 1.$

Beide Lösungen zeigten einen intensiven Absorptionsstreifen an derselben Stelle, derselbe begann bei $\lambda = 527$, das Maximum erstreckte sich von 520 bis 504, es folgt ein Halbschatten bis 497. (Vgl. Spectrum 13.) Wie bei den vier zuerst besprochenen Eosinsalzen scheint ausser diesem Streifen nach dem Violett zu noch ein zweiter matter Schatten vorhanden zu sein, es war

jedoch nicht möglich, denselben sicher festzustellen, geschweige seine Lage anzugeben.

Die Lage des intensiven Streifens ist verschieden von derjenigen des entsprechenden Streifens der vorhergehenden Salze.

6) Kupfer-Eosin. $\text{CuC}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_8 = 709,15$.

Lösung 1. $d_1 = 0,0479 \text{ cm}$, $c_1 = 0,22 \text{ qdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol $\text{CuC}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_8$ in 1612 l, $p_1 = \frac{1}{144} \text{ Atm}$.

Lösung 2. $d_2 = 791,8 \text{ cm}$, $c_2 = 0,04133 \text{ qdm}^{-3}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Mol $\text{CuC}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_8$ in 26,6 Mill. Lit., $p_2 = \frac{1}{2400000} \text{ Atm}$.

$c_1 : c_2 = 16540 : 1$.

Die Lösungen zeigten ebenso wie diejenigen des Aluminium-Eosin einen intensiven Absorptionsstreifen, auf dessen rechter Seite ein zweiter matter Streifen vermuthet wurde. Die Lage des ersteren ist in beiden Lösungen die gleiche und zwar so nahe dieselbe wie bei dem Aluminiumsalz, dass die für dieses gegebene Zeichnung auch für das Kupfersalz gelten kann.

Der Absorptionsstreifen hat also ebenso wie bei dem Aluminiumeosin auch in der verdünnten Lösung des Kupfereosin eine andere Lage als in den Lösungen der vier ersten Eosinsalze.

Die Beobachtungen der Eosinsalze geschahen in der Weise, dass die Absorptionsspectren der zusammengehörigen Lösungen eines Salzes nicht nur unter einander, sondern auch mit demjenigen eines Salzes derselben und eines Salzes der anderen Gruppe verglichen wurden. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

1) Natrium- und Kaliumeosin besitzen in concentrirten Lösungen, etwa oberhalb der Concentration 1 gdm^{-3} , ein anderes Absorptionsspectrum als in verdünnten Lösungen. 2) Unterhalb dieser Concentration hat die Verdünnung bei diesen beiden und ebenso bei den übrigen Salzen keine Veränderung des Spectrums zur Folge. 3) Unterhalb der Concentration 1 gdm^{-3} hat der für die Eosinsalze charakteristische intensive Absorptionsstreifen für die Salze derselben Gruppe nahezu die gleiche, für die beiden Gruppen jedoch eine verschiedene Lage. 4) Selbst in den äussersten Verdünnungen zeigt das Spectrum keines einzigen Salzes das Bestreben, in dasjenige eines Salzes der anderen Gruppe überzugehen.

Z. B. zeigten Natriumeosin und Kupfereosin selbst in Lösungen, welche 1 Grammäquivalent erst in ungefähr 25 Mill. Litern enthielten, den Absorptionsstreifen nicht an derselben Stelle, vielmehr machte sich auch bei diesem Verdünnungsgrade noch der specifische Einfluss geltend, den die Bindung der Gruppe $C_{20}H_8Br_4O_6$ an die verschiedenen Metalle Natrium und Kupfer auf ihre Absorptionsfähigkeit ausübt.

III. Vergleich der Beobachtungsergebnisse mit den Folgerungen der Dissociationshypothese von Arrhenius.

Wie bereits in der Einleitung (p. 741) hervorgehoben wurde, besitzen wir in der Absorptionsspectralanalyse eine sehr empfindliche Methode sowohl die Constanz, wie die Aenderung in der Constitution eines Körpers nachzuweisen.

Aendert sich das Absorptionsspectrum einer gelösten Substanz mit der Concentration der Lösung, so kann diese Aenderung vor Allem durch die folgenden Umstände bedingt sein¹⁾: 1) Durch den Zerfall von absorbirenden Molekülcomplexen in Einzelmoleküle; Steigerung der Temperatur würde in demselben Sinne wirken wie die Verdünnung. 2) Dadurch, dass in concentrirten Lösungen die gelösten Moleküle in ihre gegenseitige Wirkungssphäre eindringen, während dieser Einfluss der Moleküle aufeinander in den verdünnten Lösungen nicht vorhanden ist. 3) Durch eine chemische Veränderung, und zwar etwa durch eine Zersetzung der gelösten Substanz durch das Lösungswasser, also durch eine Hydrolyse, oder durch Bildung von Hydraten. Besitzt das Hydrat einen anderen Absorptionsstreifen wie die ursprüngliche Substanz, so nimmt seine Intensität mit wachsender Verdünnung zu, mit steigender Temperatur ab, indem bei höheren Temperaturen ein Theil der gebildeten Hydrate sich in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt. 4) Durch den Zerfall der absorbirenden Moleküle in ihre Ionen, also durch die sogenannte Dissociation.

Wir beschränken uns darauf, zu untersuchen, welche Aenderungen das Absorptionsspectrum einer gelösten Substanz bei zunehmender Verdünnung infolge dieser letzteren Art der Dissociation erleiden muss.

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 514. 1878.

Dieselbe liegt der von Hrn. Arrhenius¹⁾ entwickelten Theorie zu Grunde. Nach derselben ist in den concentrirten Lösungen leitender Substanzen ein Theil der gelösten Molecüle in electrisch geladene Ionen zerfallen, dissociirt; die Dissociation nimmt mit der Verdünnung zu, bis bei unendlicher Verdünnung der Grenzzustand erreicht wird, in welchem alle Molecüle in ihre Ionen zerfallen sind. Diesem Grenzzustande sollen sich die verschiedenen Substanzen bereits bei endlichen Verdünnungen in mehr oder minder hohem Maasse nähern. Der „Dissociationsgrad“, d. h. das Verhältniss der in der Lösung befindlichen dissociirten zu der Gesamtzahl der gelösten Molecüle, wird u. a. mit Hilfe der molecularen electrischen Leitfähigkeit bestimmt.

Wenn sich bereits geringe Aenderungen in dem Bau des Molecüls in seinem Absorptionsspectrum aussprechen, wie dies zahlreiche Versuche zeigen, *so muss es um so mehr der Fall sein, bei dem stärksten Eingriff, den ein Molecül überhaupt erleiden kann, nämlich bei dem Zerfall in seine Ionen, wie ihn die Dissociationshypothese voraussetzt.*

Aus dieser Hypothese ergeben sich somit die beiden Folgerungen:

1) Muss das Absorptionsspectrum der concentrirten, wenig dissociirten Lösung eines Körpers verschieden sein von demjenigen der sehr verdünnten, nahezu vollkommen dissociirten, weil die Absorption in der ersteren hauptsächlich durch die nicht-dissociirten, in der zweiten durch die dissociirten Molecüle hervorgerufen wird.

2) Muss bei hinreichender Verdünnung, bei welcher der Grenzzustand der Dissociation erreicht ist, das Absorptionsspectrum verschiedener Salze desselben gefärbten Metalles (resp. derselben gefärbten Säure) das gleiche werden, vorausgesetzt, dass in den dissociirten Lösungen der betreffenden Salze die Absorption durch das gleiche Ion ausgeübt wird.

Diese beiden Folgerungen sind experimentell noch nicht geprüft worden; auf die zweite deutet eine Bemerkung von Traube²⁾ hin, welcher gegen die Dissociationshypothese den

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

2) J. Traube, Chem. Ber. 23. p. 3521. 1890.

Einwand erhob, dass selbst in den verdünntesten Lösungen, in welchen die Dissociation vollkommen ist, die Eisenverbindungen $K_3Fe(CNS)_{11}$, $KFe_2(CN)_6$, $FeSO_4$ und $FeCl_3$ verschiedene Farbe zeigen. Arrhenius¹⁾ hat darauf erwidert, dass nach der Hypothese bei den ersten beiden Verbindungen die Färbung nicht von freien Eisenionen herrührt, sondern durch die in beiden Fällen verschiedenen Ionen $Fe(CNS)_{11}$ und $Fe_2(CN)_6$ bedingt sei, dass also die Voraussetzung unserer Folgerung 2 nicht erfüllt sei. Die verschiedene Färbung der Lösungen von Eisensulfat und -chlorid soll sich nach Arrhenius daraus erklären, dass das abgespaltene Ion Fe im ersten Falle mit zwei, im zweiten mit drei mal so grossen Electricitätsmengen geladen ist. Es ist zwar zunächst weder nach der Aethertheorie, noch nach der electromagnetischen Lichttheorie zu sehen, wieso die statischen Ladungen der Ionen ihre Schwingungsdauer beeinflussen sollten, es mag jedoch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass bei den oben behandelten Gruppen der Chrom-, Uranyl- und Eosin-Salze nicht nur innerhalb jeder Gruppe das nach der Theorie abgespaltene Ion, welches die Absorption hervorruft, das gleiche ist, sondern dass es auch stets mit der gleichen Electricitätsmenge geladen ist. Dieses Ion ist für die ersten fünf Chromsalze Cr geladen mit drei, für die Uransalze UO_2 geladen mit zwei, für die Eosinsalze $C_{20}H_6Br_4O_8$ geladen mit zwei Electricitätsmengen.

Inwieweit die beiden aus der Theorie gezogenen Folgerungen von den Resultaten der Beobachtung bestätigt werden, möge im Folgenden untersucht werden, und zwar für diejenigen Körper, deren Dissociationsgrad in den Lösungen sich aus vorliegenden Bestimmungen ihrer electricischen Leitfähigkeit berechnen lässt, sowie für die Eosinsalze.

A) Die moleculare Leitfähigkeit der Pikrinsäure ist von Ostwald²⁾ bestimmt worden für Moleculargehalte von 1 Gramm-äquivalent in $v = 32$ bis $v = 1024$ l. Innerhalb dieses Intervalles nimmt sie zu von 8176 bis 3605 (die Leitfähigkeit von $Hg = 10^8$ gesetzt), welcher Werth dem Grenzwert für unendlich verdünnte Lösungen nahe kommt. Nach der Hypothese

1) S. Arrhenius, Chem. Ber. 24. p. 225. 1891.

2) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie. 1. p. 74. 1887.

ist also bereits in der oben, bei den Absorptionsversuchen benutzten, concentrirten Lösung, welche 1 Molekül in $v = 25$ l enthielt, die grössere Anzahl der Moleküle dissociirt. Die Beobachtungsergebnisse der Pikrinsäure können daher nicht zur Prüfung der im Obigen aus der Hypothese abgeleiteten Folgerungen herangezogen werden.

Die Versuche mit Kaliumchromat und -bichromat gestatten nicht in einfacher Weise die Schlüsse aus der Dissociationstheorie zu prüfen, da die Verschiebung der Absorptionsgrenze auf eine chemische Veränderung zurückzuführen ist, wie auch Walden aus seinen Leitfähigkeitsbestimmungen schliesst (s. oben p. 753). Es würde also mit der Verdünnung nicht eine einfache Dissociation, sondern gleichzeitig eine chemische Umsetzung vor sich gehen.

Die moleculare Leitfähigkeit des Kaliumferricyanid ist von Walden¹⁾ bestimmt worden; dieselbe nimmt zu von 1213 bei einem Moleculargehalt von 1 Aequivalentgewicht in $v = 32$ l bis 1530 bei $v = 1024$ l. Der Werth 1530 nähert sich dem Grenzwert der Leitfähigkeit für unendlich verdünnte Lösungen; noch mehr würde ihm die Leitfähigkeit der oben bei den Absorptionsversuchen benutzten verdünnten Lösung (2) nahe kommen, bei welcher $v = 2747$ l. war. Für die obige concentrirte Lösung (1) war $v = 0,4$ l, ihre Leitfähigkeit ist also sicher kleiner 1200, sodass der Dissociationsgrad für Lösung 1 höchstens $\frac{4}{5}$, für Lösung 2 etwa gleich 1 ist. In einem Unterschied des Absorptionsspectrums kam dieser verschiedene Dissociationsgrad jedoch nicht zum Ausdruck, es bestätigte sich also die erste Folgerung aus der Hypothese von Hrn. Arrhenius nicht.

Für Kupfersulfat ist die electriche Leitfähigkeit von F. Kohlrausch²⁾ bestimmt worden. Sie wächst von 150 bei dem Moleculargehalt von 1 Grammäquivalent in $v = \frac{1}{3}$ Liter bis 873 bei $v = 500$ l, bis 1086 für $v = 100\,000$ l. Der Werth 1086 dürfte sich dem Grenzwert für unendliche Verdünnung nähern. Bei dem Uebergang von der ersten Lösung zur zweiten wächst also der Dissociationsgrad nach der Theorie von 150/1086

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 541. 1887.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 196. 1885.

= 0,14 bis $873/1086 = 0,8$. Diesen Lösungen liegen die im Obigen hinsichtlich ihrer Absorption untersuchten Concentrationen nahe, von denen Lösung 1 ein Aequivalent in 0,37 l, Lösung 2 in 325 l enthält.

Der Charakter des Absorptionsspectrums blieb trotz der wesentlich zunehmenden Dissociation in beiden Lösungen der gleiche. Die in Lösung 2 beobachtete Verschiebung der Absorptionsgrenze im Roth ist auf die Absorption des Lösungswassers zurückzuführen. Es bestätigte sich also die obige erste Folgerung wiederum nicht.

B) Von den Chromsalzen kommen bezüglich der zweiten Folgerung nur die ersten fünf Salze in Betracht, da sich bei dem oxalsauren Chromoxydkali das Cr nicht als freies Ion abspalten würde.

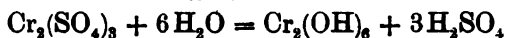
Für Chromisulfat wächst die Leitfähigkeit nach den Bestimmungen von Walden¹⁾ von 630 bis 1198, wenn der Gehalt von 1 Grammäquivalent in $v = 32$ l bis in $v = 1024$ l abnimmt. Der Maximalwerth für unendliche Verdünnungen ist dabei noch nicht erreicht. Der Unterschied der Concentrationen der bei den Absorptionsversuchen untersuchten zwei Lösungen ist zwar wesentlich grösser — für die erste war $v = 2,6$ l, für die zweite $v = 2250$ l — trotzdem ist die Dissociation auch in der letzteren wohl noch nicht als beendet zu betrachten.

Die Spectra beider Lösungen zeigten (ebenso wie bei einigen anderen Chromsalzen) den Unterschied, dass in der verdünnten Lösung im Vergleich mit der concentrirten der Absorptionsstreifen sehr viel blasser erschien, dafür aber die Absorption des violetten Endes zugenommen hatte. Vom Standpunkte der Dissociationshypothese könnte man das Verblässen des Streifens aus der Abnahme der nicht-dissociirten, den Streifen hervorrufenden Molecüle, die Zunahme der totalen Absorption des violetten Endes aus der Zunahme der dissociirten Molecüle erklären, welche demnach durch eine Absorption im Violett charakterisirt sein würden. Dementsprechend wäre ferner zu schliessen, dass bei denjenigen Chromsalzen, welche keine Veränderung des Absorptionsspectrums zeigten,

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 541. 1887.

die Verdünnung noch nicht stark genug gewesen sei, während bei dem Chromalaun und essigsauren Chromoxyd das völlige Verschwinden des Streifens und die Ausdehnung der Absorption des violetten Endes fast über das ganze Spectrum die Vollendung der Dissociation anzeige. Die Gleichheit der Spectren der verdünnten Lösungen dieser beiden Salze, welche von allen Spectralfarben nur das äusserste Roth erkennen lassen, würde also durch die Absorption des in beiden in gleicher Weise vorhandenen Ion Cr bedingt sein.

Ausser durch die mit der Verdünnung fortschreitende Dissociation lassen sich jedoch die sämtlichen Veränderungen in den Spectren der Chromsalze auch durch die Annahme einer Hydrolyse erklären. Sollte sich z. B. in stark verdünnten Lösungen nach den Formeln:



ein die Absorption bedingendes colloidales Chromoxydhydrat und daneben eine je nach dem gelösten Salze verschiedene, farblose Säure bilden, so würde dadurch ebenfalls eine Verminderung der unveränderten Moleküle, also ein Verblässen des Absorptionsstreifens hervorgerufen werden. Ausserdem könnte aber, wenn sich unter Umständen alle gelösten Moleküle in das Hydrat umgesetzt haben, der Streifen überhaupt verschwinden, und es könnten die in concentrirter Lösung verschiedenen Spectra verschiedener Salze bei starker Verdünnung den gleichen Typus annehmen. Für diese Erklärung der Aenderung der Absorptionsspectra aus einer chemischen Veränderung der verdünnten Lösungen und nicht infolge der Dissociation spricht vor allem auch der Umstand, dass das Spectrum der verdünnten essigsauren Chromoxydlösung gleich nach der Herstellung keine Abweichung von demjenigen der concentrirten Lösung zeigte, sondern dass die Veränderung erst beobachtet wurde, nachdem die Lösung eine Zeit lang gestanden hatte.

Die Veränderungen des Spectrums, welche bei einigen Chromsalzen infolge der Verdünnung beobachtet worden sind, lassen sich demnach vollkommen aus der Annahme einer Hydrolyse erklären, sodass sie nicht als Bestätigungen der Dissociationshypothese angesehen werden können.

C) Ueber die Leitfähigkeit der Uranylsalze liegen meines

Wissens keine Beobachtungen vor; der Dissociationsgrad der im Obigen untersuchten Lösungen lässt sich daher nicht berechnen. Bis zu den angewandten Verdünnungen blieb die Lage der Absorptionsstreifen ungeändert, und die Spectra verschiedener Salze blieben auch für sehr geringe Concentrationen voneinander verschieden. Es zeigten sich also die beiden aus der Dissociationshypothese abgeleiteten Folgerungen (s. p. 776) innerhalb der Versuchsgrenzen wiederum nicht bestätigt.

D) In gleicher Weise führen die Beobachtungsergebnisse der Eosinsalze zum Widerspruch mit den aus der Dissociationshypothese gezogenen Folgerungen. Den Beobachtungen an diesen letzteren Salzen kommt insofern für die vorliegende Frage eine erhöhte Bedeutung zu, als die angewandten Verdünnungen diejenigen der anderen untersuchten Substanzen wesentlich übertreffen. Die Concentrationen waren so gering, dass die Lösungen nach den meisten anderen physikalischen Beobachtungsmethoden überhaupt nicht mehr hätten untersucht werden können.

Die Leitfähigkeit der meisten Eosinsalze ist noch nicht bestimmt (über diejenige des Eosinnatrium s. oben p. 770). Wie ich mich überzeugt habe, leiten die Salze sämmtlich in wässriger Lösung die Electricität, sie sind also Electrolyte und als solche nach der Hypothese in ihren Lösungen als dissociirt aufzufassen.

Bei den meisten Eosinsalzen war bereits die Ausgangslösung so verdünnt, dass die Dissociation bereits ziemlich weit vorgeschritten sein müsste. Ein Grammäquivalent war erst in ein oder mehreren Tausend Litern enthalten. Es würde sich an diesen Salzen also die erste Folgerung über die Aenderung der Absorption mit fortschreitender Dissociation nicht prüfen lassen. Anders liegt dies mit der zweiten Folgerung, nach welcher bei vollkommener Dissociation die verschiedenen Salze derselben Säure das gleiche Absorptionsspectrum besitzen sollen, vorausgesetzt, dass in ihnen die Absorption durch das gleiche Ion ausgeübt wird.

Aus den beobachteten Salzen wähle ich Natrium- und Kupfer-Eosin aus. Die verdünnte Lösung des ersten enthielt 1 Grammäquivalent in 25,3 Millionen Litern, diejenige des

zweiten in 26,6 Millionen Litern. Es sind dies Verdünnungen, in denen die Dissociation wohl als vollendet anzunehmen ist. Die Ionen in der ersten Lösung sind Na und $C_{20}H_6Br_4O_6$, in der zweiten Cu und $C_{20}H_6Br_4O_6$. Der Absorptionsstreifen wird nicht durch die ersten Ionen, sondern durch das in beiden Lösungen gleiche, mit der gleichen Electricitätsmenge geladene Ion $C_{20}H_6Br_4O_6$ hervorgebracht. Es sind also die Voraussetzungen der zweiten Folgerung sämmtlich erfüllt, es müsste der Absorptionsstreifen somit in beiden Lösungen die gleiche Lage haben.

Im Gegensatz dazu zeigen die Beobachtungen, dass der Streifen selbst bis zu den äussersten Verdünnungen im Natrium-eosin eine andere Lage behält als im Kupfereosin. Diese Erscheinung, steht mit der Dissociationshypothese nicht im Einklang. Wenn auch viele andere physikalische Erscheinungen zu dem Schluss führen, dass die Molecüle sich in den Lösungen so verhalten, als ob sie dissociirt seien, so ist durch das Studium der Absorptionsspectra der directe Nachweis geliefert, dass sie nicht dissociirt sind. Denn das verschiedene Spectrum selbst der verdünntesten Eosinnatrium- und Eosinkupferlösungen beweist, dass selbst in solchen Verdünnungen, in denen eine vollkommene Dissociation eingetreten sein müsste, der Atomcomplex $C_{20}H_6Br_4O_6$ noch an das Na, bezw. Cu gebunden ist.

Wollte man die constante Lage der Absorptionsstreifen selbst in den äussersten Verdünnungen daraus erklären, dass die abgespaltenen Ionen die Absorption während der Dauer ihres Zusammentreffens ausüben, wo sie sich also verhalten würden, wie die nicht-dissociirten Molecüle, so wäre zu entgegen, dass nach der Berechnung von Hoorweg¹⁾ bereits für die Molecüle der Gase unter Atmosphärendruck die Dauer des Stosses sehr klein ist im Verhältniss zu der Zeit, welche zwischen zwei Zusammenstössen verstreicht. Bei den verdünnten Lösungen entspricht der Grad der Vertheilung einem ganz geringen Bruchtheil dieses Druckes, die Zeit, während welcher sich die Ionen in der gegenseitigen Wirkungssphäre befinden, wäre also entsprechend kleiner, viel zu klein, um die

1) J. L. Hoorweg, Arch. néer. 11. p. 131. 1876; Beibl. 1. p. 209. 1877.

constante Lage und die unveränderte Intensität des Absorptionsstreifens dieser verdünnten Lösungen zu erklären.

Resultate.

Die bereits am Schlusse der einzelnen Abschnitte zusammengefassten Resultate der Beobachtung ergeben also:

1) Das Beer'sche Absorptionsgesetz besitzt für Lösungen mancher Salze innerhalb sehr weiter Concentrationsintervalle Gültigkeit; es zeigte sich bestätigt, selbst wenn der dem Salzgehalt der Lösung entsprechende Gasdruck von $\frac{1}{3800000}$ Atm. bis zu 25 Atmosphären anstieg. — Die scheinbaren Abweichungen von dem Gesetz sind auf chemische oder physikalische Aenderungen der Lösungen zurückzuführen.

2) Die Unterschiede im Absorptionsspectrum der Salze eines Metalles mit verschiedenen Säuren oder einer Säure mit verschiedenen Metallen bleiben selbst in sehr verdünnten Lösungen bestehen.

3) Die beiden Folgerungen (s. p. 776), welche sich aus der Dissociationshypothese von Hrn. Arrhenius für die Absorptionsspectra ergeben, zeigen sich durch die Beobachtungen nicht bestätigt. — Bei den Eosinsalzen war die Verdünnung so stark, dass erst in Millionen von Litern 1 Grammäquivalent des gelösten Körpers enthalten war, sodass also nach der Hypothese eine vollkommene Dissociation der gelösten Moleküle anzunehmen war. Nach der zweiten Folgerung müssten die verschiedenen Eosinsalze das gleiche Absorptionsspectrum besitzen. Es war dies jedoch nicht der Fall, vielmehr besaß selbst in den verdünnten Lösungen der Absorptionsstreifen bei den Salzen der Leichtmetalle eine andere Lage als bei denjenigen der Schwermetalle. Diese Thatsache der Erfahrung steht mit der Hypothese in Widerspruch. —

Zum Schluss benutze ich die Gelegenheit, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann, in dessen Laboratorium ich die vorliegende Arbeit ausgeführt habe, für vielseitige Rathschläge, ferner Hrn. Privatdocent Dr. H. Ebert für die liebenswürdige Unterstützung bei den Beobachtungen auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Physikal. Inst. d. Univ. Erlangen, Mai 1891.

V. Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. B. Walter: „Ueber den Nachweis des Zerfalles von Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionerscheinungen“; von W. Böhlendorff.

Hr. Walter¹⁾ ist durch Beobachtung von Fluorescenz- und Absorptionerscheinungen zu dem Schlusse geführt worden, dass eine Reihe von Substanzen, darunter fluorescëinsaures Ammonium, Magdalaroth und rothes Blutlaugensalz, in concentrirten Lösungen Moleculargruppen bildet, welche bei fortschreitender Verdünnung in Einzelmoleculë zerfallen. Er geht von der Ansicht aus, dass die Einzelmoleculë einen bestimmten Absorptionsbezirk im Spectrum besitzen, über welchen hinaus sie keine Absorption auszuüben vermögen, dass dagegen die Moleculgruppen gewöhnlich auch die angrenzenden Spectraltheile umfassen. Als Beweis für den Molecularzerfall dient ihm daher bei den Absorptionsversuchen, bei welchen die Lösungen verschiedener Concentration stets in der gleichen Schichtdicke untersucht wurden, die Beobachtung, dass sich in den concentrirten Lösungen der genannten drei Salze vor die totale Absorption des violetten Spectralendes ein ausgedehnter Halbschatten lagert, welchen die verdünnten Lösungen nicht aufweisen.

Da indessen Bedenken erhoben werden können, ob sich auf Grund dieser Beobachtungsmethode Schlüsse auf die Constitution der Lösungen ziehen lassen, so habe ich die obigen drei Salze in der Weise untersucht, dass ich Lösungen miteinander verglich, in denen die Verringerung der Concentration durch eine entsprechende Vergrößerung der absorbirenden Schichtdicke genau compensirt war, sodass also der auftreffende Lichtstrahl in den verglichenen Lösungen die gleiche Anzahl absorbirender Moleculë durchsetzte. Dies ist die gleiche Beobachtungsmethode, welche in der vorstehenden Arbeit von Hrn. O. Knoblauch in ausgedehntem Maasse Anwendung findet.

1) B. Walter, Wied. Ann. **36.** p. 518. 1889 und Wied. Ann. **38.** p. 117. 1889.

Ueber die Resultate der Beobachtungen habe ich bereits an anderer Stelle²⁾ berichtet. Es handelte sich darum, in verschiedenen concentrirten Lösungen die Lage der Grenze der totalen Absorption und vor Allem die Breite des nach Ansicht des Hrn. Walter maassgebenden, davorgelagerten Halbschattens zu bestimmen.

Die Beobachtungen geschahen mit Sonnenlicht. — In den folgenden Tabellen enthält die mit *cd* überschriebene Columne die Werthe des Productes aus Concentration *c* und Schichtdicke *d*. Die Concentration ist in Gewichtsprocenten, die Schichtdicke in Centimetern ausgedrückt. Die Lösungen, für welche das Product *cd* denselben Werth besitzt, sind je in einer Serie zusammengefasst. — Die Bestimmung einer bestimmten Spectralgegend geschah durch die Vergleichsscala des Spectralapparates, welche mit Hülfe der Fraunhofer'schen Linien geächt war.

1) Fluoresceinsaures Ammonium in wässeriger Lösung.

Nach Hrn. Walter soll bei der Verdünnung 0,02 Proc. der kritische Verdünnungspunkt erreicht sein, bei welchem sämtliche Molekülgruppen in fluorescenzfähige Einzelmoleküle zerfallen sind.

Tabelle I.

<i>cd</i>	Serie	Lösung	<i>c</i>	<i>d</i>	Grenze d. tot. Abs. d. viol. Endes $\lambda =$	Bemerk. üb. d. Stärke des Fluorescenzlichtes
0,47	I	1	1,00	0,47	656	schwach dunkelgrün stärker bedeut. stärk., hellgr. noch stärker ungefähr gl. stark
		2	0,47	1	644	
		3	0,26	1,8	638	
		4	0,094	5	634	
		5	0,047	10	630	
		6	0,019	25	627	
		7	0,01	48	625	
0,1175	II	1	0,25	0,47	536	mittelstark, hellgrün stärker
		2	0,00 47	25	530	
		3	0,00 25	48	530	
0,03	III	1	0,062 5	0,47	529	stark, zieml. gleich- artig, hellgrün etwas schwächer
		2	0,001 2	25	529	
		3	0,000 625	48	529	
0,0073	IV	1	0,015 6	0,47	514	stark " etwas schwächer
		2	0,000 292	25	"	
		3	0,000 156	48	"	

2) W. Böhlendorff, Inaug.-Diss. Erlangen 1890. p. 26 ff.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIII.

Wie die Tabelle zeigt, zieht sich der Kernschatten beim Uebergang von concentrirten zu verdünnten Lösungen stetig nach dem violetten Ende zurück. Was den Halbschatten anbelangt, der nach Hrn. Walter besonders charakteristisch sein soll, so konnte gerade das Gegentheil von dem constatiert werden, was Hr. Walter gefunden hat: der Halbschatten wurde nämlich beim Verdünnen der Lösungen nicht kleiner, sondern grösser.

2) Magdalaroth in alkoholischer Lösung.

Tabelle II.

<i>cd</i>	Serie	Lös.	<i>c</i>	<i>d</i>	Absorptions- streif. von $\lambda =$	Grenze d. tot. Abs. des viol. Endes $\lambda =$	Bemerk. üb. d. Stärke d. Fluo- rescenzlichtes
0,09542	I	1	0,837	0,114	592—455	ca. 427	rostfarben
		2	0,019 16	4,98	591—452	"	} noch stärker
		3	0,002 593	36,8	591—452	"	
ca. 0,2	II	1	ca. 1,75	0,114	—	607	sehr gering
		2	0,0054	36,8	—	601	stark
		3	0,004	50,6	—	599	stark

Wie aus der Tabelle hervorgeht, verhält sich das Magdalaroth dem Fluorescein ähnlich.

In Serie (I) zeigte das Spectrum eine Bande, sowie eine totale Absorption des violetten Endes. Der Rand der Bande war nach dem Gelb zu bei allen drei Lösungen ziemlich scharf, nach dem Blau zu dagegen verwaschen. Das Letztere war auch mit den Rändern der totalen Absorption der Fall, sodass sich bei diesen beiden die Grenzen nicht sehr genau bestimmen liessen. Die Bande schien beim Verdünnen eine ganz geringe Verschiebung nach dem Violett zu erleiden; die totale Absorption änderte sich nicht.

Für Serie (II) wurde eine völlig gesättigte Lösung dadurch hergestellt, dass zur Ausgangslösung der Serie (I) noch Magdalaroth im Ueberschuss zugefügt und das Ungelöste abfiltrirt wurde. Die Lösung zeigte sehr geringe Fluorescenz bei directem Sonnenlichte, im diffusen Tageslichte gar keine. Da die Absorptionsränder ziemlich scharf begrenzt waren, so liessen sich die Messungen hier sehr genau ausführen; dieselben ergaben eine unzweifelhafte Verschiebung der Grenze beim Verdünnen nach dem Violett zu. *Der Halbschatten*

änderte sich jedoch nicht. Um festzustellen, ob dieser Unterschied nicht von einer etwaigen Verdunstung des Alkohols im kleineren Absorptionsgefäße herrühre, führte ich absichtlich eine geringe Verdunstung des Alkohols in Lösung (1) herbei, fand aber, dass das Spectrum dadurch nicht merklich beeinflusst wurde, während andererseits schon ziemlich viel Alkohol zur Lösung hinzugefügt werden musste, um den Unterschied zwischen Spectrum (1) und (2) auszugleichen.

3) Rothes Blutlaugensalz in wässeriger Lösung.

Tabelle III.

<i>cd</i>	Serie	Lösung	<i>c</i>	<i>d</i>	Grenzd. tot. Abs. im Blau: $\lambda =$
24,87	I	1	27,3	0,91	485
		2	5	4,98	"
		3	1,7	14,59	"
		4	0,516	48,2	"
4,23	II	1	9	0,47	472
		2	4,23	1	"
		3	2,35	1,8	"
		4	1,5	2,8	"
		5	0,85	5	"
		6	0,17	25	"
3,112	III	1	27,3	0,114	467
		2	3,41	0,9114	"
		3	0,311	10,01	"
		4	0,06	48,2	"
0,1938	IV	1	1,7	0,114	447
		2	0,213	0,911	447
		3	0,04	4,98	448
		4	0,013	14,59	448

Bei dem rothen Blutlaugensalz, welches eine einseitige Absorption am violetten Ende ausübt, findet also keine Lagenänderung des Kernschattens statt, selbst wenn man sehr concentrirte mit stark verdünnten Lösungen vergleicht. Auch der Halbschatten zeigt keine Aenderung, während derselbe nach den Beobachtungen des Hrn. Walter beim Verdünnen einer concentrirten Lösung unter 4 Proc. Salzgehalt in auffällig rascher Weise verschwindet.

Die Verhältnisse bei dem Fluoresceïn und Magdalaroth liegen übrigens weit complicirter als beim Blutlaugensalz, indem bei ihnen die Fluorescenz, beim fluoresceïn-sauren

Ammonium ausserdem auch noch die leichte Zersetzbarkeit durch das Wasser eine Rolle spielt.

Die spectroscopische Untersuchung nach der Methode der Compensation von Concentration und Schichtdicke führt also zu Resultaten, welche die von Hrn. Walter gezogenen Schlüsse durchaus nicht bestätigen. Bei dem Blutlaugensalz bleibt sowohl die Lage der Absorptionsgrenze wie die Breite des davor gelagerten Halbschattens selbst innerhalb weiter Concentrationsgrenzen die gleiche. Bei dem Magdalaroth und Fluorescein ändert sich mit fortschreitender Verdünnung die Lage der Absorptionsgrenzen stetig in demselben Sinne, gleichzeitig bleibt beim Magdalaroth der Halbschatten bestehen und nimmt beim Fluorescein mit der Verdünnung sogar zu. Bei keinem der drei Salze zeigt sich also jenes Verschwinden des Halbschattens, auf welches Hr. Walter die Annahme des Molecularzerfalles gründet.

Die Resultate der Beobachtungen desselben dürften sich daraus erklären, dass die Curve, welche die Intensität der Absorption als Function der Wellenlänge darstellt, von der Seite der nichtabsorbirten Strahlen aus wohl fast allgemein erst langsam, dann schneller und endlich wieder langsamer ansteigt, um sich schliesslich einem Maximum zu nähern, dass die Curve also einen Inflectionspunkt besitzt.

Eine Absorption, d. h. ein Unterschied zwischen helleren und dunkleren Stellen des Spectrums, ist für das Auge bei einem bestimmten Helligkeitsunterschiede vorhanden, der von der gesammten Helligkeit abhängt. Hr. Walter bringt immer verdünntere Lösungen in denselben Trog, erhöht also die Gesammthelligkeit des durchgehenden Lichtes. An den Stellen schwacher Absorption sinkt hierdurch der Helligkeitsunterschied unter die Unterschiedsschwelle, und es tritt daher ein Zurückweichen der Absorptionsgrenze ein, welches sich, solange die Verringerung der Concentration nicht allzu gross ist, auf den diesseits des Inflectionspunktes gelegenen Theil der Absorptionscurve, also auf den sogenannten Halbschatten beschränkt.

Dass in der That Helligkeitsunterschiede des Gesamtspectrums die Resultate des Hrn. Walter bedingen, geht

daraus hervor, dass man den Halbschatten beliebig gross und klein machen kann, wenn man die Helligkeit des einfallenden Lichtes durch zwei hintereinander gestellte Nicol'sche Prismen verändert.

Die Absorptionsbeobachtungen des Hrn. Walter zwingen also bei den drei untersuchten Salzen nicht zu der Annahme eines mit der Verdünnung fortschreitenden Molecularzerfalles, sondern lassen sich durch rein physiologische Factoren erklären, welche bei seiner Beobachtungsmethode eine wesentliche Rolle spielen. Ebenso wenig nöthigen aber auch dazu die Resultate seiner Fluorescenzbeobachtungen; denn die Thatsache, dass die Fluorescenz mit zunehmender Concentration abnimmt, findet auch eine vollkommene Erklärung z. B. durch die Theorie von E. Wiedemann¹⁾, nach welcher der Grund für die Abnahme der Fluorescenz in der Dämpfung der Schwingungen der fluorescirenden Molecüle durch die Nachbarmolecüle zu suchen ist.

Phys. Inst. d. Univ. Erlangen. 1891.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 177. 1889.

VI. *Einfluss der Helligkeitsvertheilung in den Spectrallinien auf die Interferenzerscheinungen;* *von Hermann Ebert.*

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich, anknüpfend an Untersuchungen von Hrn. E. Wiedemann, eingehender erörtert, wie man die Methode der hohen Interferenzen bei Fragen der quantitativen Spectralanalyse verwenden und mit ihrer Hülfe Messungen einer Reihe von Grössen ausführen kann, die anderen Messungsmethoden nur schwierig, resp. gar nicht zugänglich sind, z. B. die Breite und Helligkeitsvertheilung selbst äusserst schmaler Spectrallinien. Speciell für die letzterwähnten für die Mechanik des Leuchtens so wichtigen Grössen habe ich²⁾ eine allgemeine Formel aufgestellt, welche die hierher gehörenden Fragen zu beantworten gestattet. In dieselbe geht eine Function $p(\lambda)$ der Wellenlänge ein, welche die Vertheilung der Intensität innerhalb der Spectrallinie darstellt. Die allgemeine Formel wurde in der genannten Arbeit zunächst auf den speciellen Fall der gleichmässigen Helligkeitsvertheilung, also den Fall $p(\lambda) = \text{const.} = a^2$ angewendet, wobei namentlich die Beziehung der Breite der Spectrallinie zu dem Maximalgangunterschied, den man mit ihrem Lichte überhaupt erreichen kann, eingehender erörtert wurde.

Diese gleichmässige Helligkeitsvertheilung stellt indessen nur einen Grenzfall dar, der in Strenge niemals realisirt ist; im allgemeinen ist die Helligkeitscurve eine beiderseitig gleichmässig oder ungleichmässig ansteigende Linie. Ich führte schon früher aus, wie in diesem Falle dem erstmaligen theilweisen Verschwinden der Interferenzstreifen ein Wiedererscheinen folgen könne, wenn hierzu die physiologischen Bedingungen günstig sind. Schon früher hatte J. J. Müller³⁾

1) H. Ebert, Wied. Ann. 34. p. 39. 1888.

2) H. Ebert, l. c. p. 51.

3) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Cl. 23. p. 19. 1871.

die Möglichkeit eines solchen „Alternirens der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen“ behauptet; es liess sich jedoch zeigen, dass seine Schlussweise nicht stichhaltig ist.¹⁾ Dagegen stehen meine Ergebnisse in Einklang mit den durch eine wesentlich anders angelegte Rechnung später erhaltenen Folgerungen von Lord Rayleigh²⁾ und von A. Michelson.³⁾ Hier- nach steht es fest, dass infolge der endlichen Breite der Spectrallinien bei geeigneter Helligkeitsvertheilung in den- selben die Interferenzstreifen bei Gangunterschieden von gewisser Höhe nahezu oder gänzlich unsichtbar werden, dann aber wieder erscheinen können.

Ich habe auch diese Folgerung der Theorie experimentell schon früher geprüft und bestätigt gefunden und möchte mir erlauben, die diesbezüglichen Ergebnisse hier mitzutheilen. Als Lichtquelle benutzte ich die rothe Wasserstofflinie, die verhältnissmässig leicht unter den verschiedensten Bedingun- gen des Leuchtens mit genügender Helligkeit hergestellt werden kann.

Die Untersuchung gerade an dieser Linie durchzuführen, empfahl sich noch aus einem anderen Grunde: Nach A. Michelson und W. Morley⁴⁾ soll diese Linie eine enge Doppellinie sein. Sie fanden, dass, wenn sie mit dem Lichte dieser Spectrallinie Interferenzen erzeugten und zu höheren und höheren Gangunterschieden übergingen, die Interferenz- streifen „verschwanden bei Gangunterschieden von ca. 15000 Wellenlängen, und ebenso bei 45000 Wellenlängen Gang- unterschied“, woraus sie mit Rücksicht auf die analoge Erscheinung der Natriumdoppellinie schlossen, dass die Linie H_{α} aus zwei Componenten besteht, welche etwa um $\frac{1}{80}$ des Abstandes der beiden Natriumlinien voneinander entfernt sind.⁵⁾

1) H. Ebert, l. c. p. 48 f.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 27. p. 298. 1889; Beibl. 13. p. 695. 1889.

3) A. Michelson, Phil. Mag. (5) 31. p. 338. 1891.

4) A. Michelson u. W. Morley, Am. Journ. of Science (3) 34. p. 430. 1887. Vgl. ferner A. Michelson, Proc. of the Amer. Assoc. for the Advancement of Science 37. p. 10pp. 1888.

5) Anm.: In der diesbezüglichen Notiz am Ende der ersterwähnten Arbeit (vgl. l. c. p. 430) wird nicht gesagt, ob die Interferenzstreifen bei

Ich habe bei einer früheren Untersuchung¹⁾ mit dem Lichte der rothen Wasserstofflinie unter anderem an einer Glasplatte von 3,388 mm Dicke und einem Brechungscoefficienten gleich 1,5133 für das Roth der genannten Linie deutliche Interferenzstreifen erhalten; diese Streifen entsprachen einem Gangunterschiede Δ von ca. 15600 λ . Da nach Analogie der Erscheinung bei dem dichromatischen Natriumlichte anzunehmen ist, dass im Falle einer wirklichen Duplicität auch hier die Streifen nicht plötzlich von dem Minimum ihrer Sichtbarkeit zu voller Deutlichkeit übergehen und demnach zu erwarten ist, dass den genannten Herren alle Streifen, für die Δ um 15000 liegt, mehr oder weniger verwaschen erschienen, so widersprechen sich augenscheinlich unsere diesbezüglichen Angaben. Indessen dürften die folgenden Beobachtungen und die sich daran anknüpfende Discussion diese Differenz erklären.

Versuche: Zunächst habe ich die soeben erwähnten Beobachtungen an der Glasplatte wiederholt und bestätigt gefunden; die Streifen sind vollkommen scharf und deutlich. Ausserdem habe ich zur Controle die Interferenzstreifen an der Luftplatte eines Newton'schen Farbenglases erzeugt, dessen Planconvexlinse festgehalten wurde, dessen Planglas aber durch eine Stempelführung von derselben messbar entfernt werden konnte. Näheres über den Apparat, seine Aufstellung und Justirung vergleiche in meiner früheren Arbeit.²⁾

Die Lichterregung fand in Entladungsröhren von verschiedenen Formen statt, welche mit einer Töpler-Sundell'schen Pumpe verbunden waren. Der electrolytisch gewonnene Wasserstoff wurde durch Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet. Zur Lichterregung wurde ein mittelgrosses Inductorium verwendet, dessen Hauptstrom von einer Gramme'schen magnetelectrischen Maschine geliefert

30000 Wellenlängen Gangunterschied wieder deutlich hervortraten und sich die beiden angegebenen Zahlen (15000 und 45000) auf zwei aufeinanderfolgende Minima der Sichtbarkeit beziehen, wie es freilich den Anschein hat. In diesem Falle wäre der Abstand der beiden Componenten aber etwas grösser als $\frac{1}{80}$ desjenigen der beiden Natriumlinien.

1) H. Ebert, Wied. Ann. **32**. p. 376. 1887.

2) H. Ebert, Wied. Ann. **34**. p. 56. Taf. I. Fig. 5. 1888.

wurde. Ein Pol des Inductoriums sowie eine Electrode des Entladungsrohres konnten zur Erde abgeleitet werden.

Um ein Urtheil über den zeitlichen Verlauf und die Form der Entladung in der Wasserstoffröhre zu gewinnen, wurde der capillare Theil derselben in einem rotirenden Spiegel betrachtet; aus der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels und der scheinbaren Breite des Bildes auf einer dahinter stehenden Scala wurde die Dauer der Entladung berechnet.

Um ferner unmittelbar hintereinander unter möglichst gleichen Bedingungen die Interferenzerscheinungen bei verschieden weiten capillaren Entladungsrohren miteinander vergleichen zu können, waren zwischen die weiteren Electrodenstücke eines gewöhnlichen Geissler'schen Rohres sechs kürzere capillare Stücke genau conaxial aneinander geschmolzen. Die so entstehende 37 cm lange Entladungsrohre wurde mittelst eines Kathetometers genau parallel mit sich selbst vor dem Beleuchtungsapparat auf- und abgeführt. Die Weiten der Capillartheile lagen zwischen 0,8 und 5 mm.

Resultate.

1. Auch bei Anwendung einer Luftplatte habe ich bei den verschiedensten Drucken (von 34,0 mm an abwärts bis zu 1,3 mm) und bei den verschiedensten Formen der Spectralröhren und der Electroden entgegen der Angabe der Hrn. Michelson und Morley, deutliche Interferenzstreifen bei einer Dicke der Luftplatte, welche 15000 λ Gangunterschied entspricht, erhalten.

Einen Gangunterschied von 15000 λ erhält man bei dem Lichte der rothen Wasserstofflinie ($\lambda = 656,21 \mu\mu$ nach Ångström, Index of Spectra von W. Marshall Watts p. 50. 1889) an einer Luftplatte von 4,92 mm Dicke; wurden die Interferenzgläser in diese Entfernung gebracht, so waren die Interferenzstreifen stets zu sehen, solange als das Gas in den Spectralröhren das Linienspectrum des Wasserstoffs zeigte. Sie wurden erst dann undeutlich, wenn man an der oberen oder unteren Druckgrenze anlangte, bei der dieses Spectrum verschwindet. Hier ist das Verschwinden der

Streifen durch die ungenügende Intensität der rothen Linie nicht aber durch die Inhomogenität derselben bedingt.

2. Auch das zweite Minimum der Sichtbarkeit bei $\Delta = 45000\lambda$, welches die beiden amerikanischen Autoren angeben, habe ich nicht finden können. Freilich ist hier der Mangel desselben nicht mit der gleichen Sicherheit festzustellen, wie beim ersten, weil man sich bei diesem Δ meist schon der Grenze nahe befindet, bei der die Streifen überhaupt und zwar dauernd verschwinden. Das genannte Δ entspricht einer Dicke der Luftschicht von 14,76 mm. Stellt man bei ca. 3 mm Druck die Gläser so, dass für die interferirenden Bündel $\Delta = \text{ca. } 50000\lambda$ ist (Entfernung 16,40 mm), so sind die Streifen schon recht undeutlich. Man bemerkt nichtsdestoweniger mit ziemlicher Sicherheit, dass dieselben deutlicher und deutlicher werden, wenn man successive zu niedrigeren Gangunterschieden übergeht, ohne dass bei $\Delta = 45000$ ein Minimum der Sichtbarkeit oder gar ein Verschwinden der Streifen einträte.

3. Die oberste Grenze der Sichtbarkeit überhaupt bei der zum ersten Male ein völliges Verschwinden der Interferenzstreifen eintritt, hängt wesentlich von dem Drucke des leuchtenden Gases ab.

Die erreichbaren Maximalgangunterschiede Δ_M nehmen anfangs mit wachsendem Druck p zunächst etwas zu, erreichen ein Maximum und nehmen dann von einem gewissen Drucke an wieder sehr rasch ab, wie die folgende Tabelle zeigt:

p in mm:	1	2	3	5	6	7	8	20	30
$\Delta_M \cdot 10^{-3}$:	51	53	55	64	53	50	48	24	17

Bei der vorliegenden Art der Beleuchtung der Interferenzgläser hat man es in Wirklichkeit mit einem mit leuchtenden Theilchen erfüllten Raume zu thun. Daraus, dass nicht die Strahlen aller Theilchen in derselben Richtung auf die Interferenzgläser fallen, entspringen gewisse Störungen, die sich namentlich bei so hohen Gangunterschieden, wie den hier benutzten, geltend machen. Durch Beschränkung des von einem Punkte der Interferenzplatte ausgehenden Strahlenkegels durch Blenden, kann man diesen störenden

Umstand bis zu einem gewissen Grade eliminiren. Bei den Dimensionen meines Apparates und dem Durchmesser der von mir bei den Versuchen verwendeten Blenden, hätten die Interferenzstreifen infolge des genannten Umstandes bei einer beliebig ausgedehnten Lichtquelle erst verschwinden können bei Gangunterschieden von 115 000 Wellenlängen an aufwärts. Bei den angestellten Versuchen kam diese Fehlerquelle also jedenfalls nicht in Betracht.

Bei der Schwierigkeit der Beobachtungen dieser Art gewinnen dagegen die physiologischen und subjectiven Factoren einen grossen Einfluss auf die erhaltenen Zahlen. Diese geben daher die Beziehung zwischen Druck und Interferenzfähigkeit nicht rein wieder. Denn abgesehen davon, dass man mit dem Drucke auch die Form der Entladung (s. w. u.) und damit ausser der ganzen Art der Lichterregung unter anderem die Temperatur im leuchtenden Gasraume selbst ändert, drückt die an den Grenzen der obenstehenden Druckscala stark verminderte Helligkeit des Gesichtsfeldes die Wahrnehmbarkeit der Erscheinung sehr herab. Immerhin lassen die obigen Zahlen erkennen, dass der Wasserstoff bei ca. 5 mm Druck das homogenste Licht liefert.

Zum Vergleiche theile ich die Ergebnisse von zwei Beobachtungsreihen mit, welche die Abhängigkeit der Interferenzfähigkeit von der Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen leuchtenden Theilchen bei in der Flamme glühenden Metallen erkennen lassen. Benutzt wurde doppeltkohlen-saures Natron und Chlornatrium, von denen bestimmte Mengen in Form zerstäubter Lösungen in der früher beschriebenen Weise¹⁾ in einen eigens construirten Brenner gebracht wurden. Ist V die Anzahl von Litern Lösung, welche eine dem Moleculargewicht entsprechende Salzmenge enthält, so ist der Maximal-Gangunterschied, welcher bei verschiedenen Concentrationen erreichbar war, in Tausenden von Wellenlängen bei:

$V =$	10	100	1000	5000
NaHCO_3 :	34	46	52	60
NaCl :	20	31	44	50

Die Zahlen wachsen mit steigender Verdünnung erst rasch, dann immer langsamer und streben asymptotisch einem

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 345. 1887.

bestimmten Endwerthe zu; die Zahlen für das doppeltkohlensaure Natron sind durchgängig grösser als die entsprechenden für das Chlornatrium, d. h. die Gelbfärbung der Flamme durch das verdampfende Natrium ist reiner, homogener und interferenzfähiger bei Anwendung des ersteren Salzes. Derartige Bestimmungen der Abhängigkeit der erreichten Gangunterschiede von der in der Flamme enthaltenen Salzmenge¹⁾ versprechen in mehrfacher Hinsicht einen Einblick in die in der Flamme sich abspielenden Leuchtprocesse zu gewähren. Die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen leuchtenden Theilchen bestimmt auf doppelte Art die Höhe des erreichbaren Maximalgangunterschiedes: a) insofern, als durch sie die mittleren freien Weglängen der einzelnen Moleküle mit bestimmt werden und damit die Zahl der überhaupt ausgesandten interferenzfähigen cohärenten Schwingungen, und b) insofern, als der ganze Liniencharakter geändert wird; die Helligkeit wird verändert, bei gesteigerter Helligkeit aber auch die Breite vergrössert, weil dabei bisher unter der Schwelle liegende Randpartien der Linie anfangen einen Einfluss zu gewinnen; ferner wird im allgemeinen auch die Helligkeitsvertheilung Aenderungen erleiden. Eine Trennung dieser verschiedenen Einflüsse würde interessante Rückschlüsse auf die die Linienzusammensetzung bedingenden Kräfte und damit die Mechanik der Leuchtvorgänge gestatten. Ohne weiteres ist dieselbe aber nicht möglich. Am einfachsten würde sich noch der Einfluss der Helligkeit durch directe photometrische Messungen lostrennen lassen. Aus dem Procentgehalte der zerstäubten Lösungen auf die Helligkeit der Flamme zu schliessen, scheint mir nicht hinreichend sicher, da der Zusammenhang zwischen Salzgehalt und Emissionsfähigkeit hierzu noch nicht genau genug bekannt

1) In der schon oben angeführten Arbeit findet sich p. 87 angegeben, auf welche Weise ich die absolute Menge der in den gefärbten Flammen glühenden Salzmengen durch Messung der in den Brenner eintretenden zerstäubten Flüssigkeitsmenge bestimmt habe. Dabei ist natürlich die in Gasform übergegangene, der herrschenden Temperatur entsprechende Wassermenge immer in Abzug gebracht worden, was ich aber als selbstverständlich a. a. O. nicht noch besonders hervorgehoben habe. Demnach dürfte das von Hrn. S. Arrhenius gegen meine Methode erhobene Bedenken (vgl. Wied. Ann. 42. p. 26. 1891) wohl nicht begründet sein.

ist. Hr. S. Arrhenius nimmt an, dass die Lichtstärke von zwei Flammen, welche verschiedene Mengen desselben Salzes enthalten, sich wie die Quadratwurzeln aus den pro Zeiteinheit verbrauchten Salzmen gen verhalten¹⁾, und legt diese Annahme seinen Schlüssen über die Leitfähigkeit der Salze in Flammen zu Grunde. Er beruft sich dabei ausser auf eigene Beobachtungen auf Zahlen, die von Hrn. Gouy gefunden worden sind. Die von ihm citirte Zahlenreihe²⁾ scheint mir aber sehr wenig zur Annahme des Wurzelgesetzes zu ermuthigen. Bezeichnet n das Verhältniss, in dem die Helligkeit der Flamme zunimmt, wenn sich der Salzgehalt verdoppelt, so wurde gefunden für:

Lithium	$n = 1,34$	1,35	1,36
Natrium	1,34		

Diese Zahlen sollten nach Hrn. Arrhenius gleich $\sqrt{2} = 1,41$ sein. Schon hier stellen sich erhebliche Differenzen zwischen den Beobachtungen Gouy's und der Annahme des Hrn. Arrhenius ein. Zieht man aber die eine Seite früher stehende Zahlentabelle zum Vergleich heran, so tritt das Unzutreffende der genannten Annahme noch entschiedener hervor. Hr. Gouy fand für n für verschiedene Linien und bei verschiedenen Versuchsreihen:

Barium		
	grüne Linie	Bande δ
n . . .	1,64	1,63
Calcium		
	Bande α	Bande β
Calciumchlorid	1,63	1,62
Calciumjodid	1,68	1,65
Calciumnitrat	1,46	1,46
"	1,59	1,59
"	1,75	1,70
Strontium		
	Bande α	Bande β
Strontiumnitrat	1,87	1,85
"	1,54	1,58
"	1,56	1,55

Hier steigen die Abweichungen bis 33 Procent; man darf demnach wohl kaum das Wurzelgesetz als durch diese

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42. p. 23. 1891.

2) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 93. 1879.

Beobachtungen bestätigt ansehen, einige Zahlen sprechen fast eher für eine directe Proportionalität. Ebenso sprechen gegen die Annahme von Arrhenius die ebenfalls auf p. 93 von Gouy mitgetheilten Zahlen, nach denen das Gesetz der Helligkeitsabnahme für verschiedene Linien ein ganz verschiedenes ist, was auch Gouy selbst hervorhebt.

4. Bei allen Drucken wiederholte sich die Erscheinung, dass bei meinen Versuchen die Streifen bei einem Plattenabstande von ca. 8 mm stets ein Minimum der Sichtbarkeit aufweisen. Dabei tritt aber kein wirkliches Verschwinden, sondern nur ein Undeutlicherwerden der Streifen ein. Der genannte Plattenabstand entspricht einem Gangunterschiede von ca. 24500 Wellenlängen. Entfernt man bei etwa 3 mm Druck die Platten von der Berührung aus allmählich, so sind die bei dem Entfernen derselben vortüberziehenden Streifen bis zum 23000sten ausserordentlich scharf und deutlich; dann werden sie sehr schnell undeutlicher, indem sich gleichsam ein heller Schleier über das ganze Gesichtsfeld legt und die dunkeln Minima verwischt. Die Schwierigkeit, die einzelnen Streifen zu verfolgen, wächst sehr schnell, erreicht ihren Höhepunkt etwa bei dem 24700sten Streifen (Abstand der Platten 8,10 mm), und verliert sich ebenso schnell wieder, wenn man zu höheren Gangunterschieden aufsteigt, sodass die Streifen vom 26000sten aufwärts wieder deutlich zu erkennen sind.

Dieses Sichtbarkeitsminimum scheint bei den höheren Drucken ausgeprägter zu sein als bei den niedrigeren. Versuche bei verschiedenen Drucken ergaben ferner, dass die Lage des Minimums für niedrige Drucke nahe die gleiche ist, für höhere dagegen sich ändert. So wurden z. B. folgende Zahlen erhalten:

p in mm:	3	5	7	13	15
Dem Minimum entsprechendes Δ_m	24700	24800	24750	24800	24330

Als Mittel aus sehr vielen Einstellungen bei Drucken bis zu ca. 14 mm wurde $\Delta_m = 24500\lambda$ erhalten, was einer Dicke der Luftschicht von 8,04 mm entspricht. Bei der doppelten Dicke, also für $\Delta = 50000\lambda$ sind die Streifen bei den meisten und namentlich den höheren Drucken schon so

sehr verwaschen (s. o.), dass es schwer wird, ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob das Phänomen ein periodisches ist. Steigt man bei den geeigneten Drucken von ca. 30000 Wellenlängen Gangunterschied an aufwärts, so wird es immer schwieriger die Streifen zu sehen, schliesslich sieht man sie aus einem bekannten psychologischen Grunde nur noch, wenn sie in mässiger Bewegung sind, nicht aber wenn sie ruhen, und schliesslich verschwinden sie ganz in dem gleichförmig erhellten Gesichtsfelde. Aendert man von $\lambda = 50000 \lambda$ abwechselnd ansteigend und absteigend die Gangunterschiede, so bemerkt man im ersteren Falle ein Abnehmen, im zweiten ein Zunehmen der Deutlichkeit, wie es an der Grenze der Sichtbarkeit der Streifen zu erwarten ist; ein hier befindliches Minimum dürfte dadurch vollständig verschleiert werden, namentlich, da auch hier, wie bei dem tieferliegenden Minimum, die Erscheinung nicht sowohl in einem völligen Verschwinden, als vielmehr in einem Schwächerwerden der Streifen bestehen muss.

Discussion. Zur Erklärung des Auftretens eines Sichtbarkeitsminimums der Interferenzstreifen bei $\lambda = 24500 \lambda$ und der Erscheinung, dass dasselbe bei den Versuchen der Hrn. Michelson und Morley und den meinigen bei ganz verschiedenen Gangunterschieden eintritt, können folgende Umstände in Betracht gezogen werden:

a) Wirkliche Duplicität. Man könnte annehmen, die Wasserstofflinie besteht aus zwei getrennten in der Helligkeit nicht wesentlich voneinander verschiedenen Liniencomponenten, sei es an sich, sei es infolge einer Selbstumkehr. In der That spricht Fievez¹⁾ in seinen Untersuchungen über das Spectrum des Kohlenstoffs von einer rothen Doppelinie, welche der H-Linie entspricht. Indessen handelte es sich hier, wie Fievez selbst angibt, nur um eine Selbstumkehr dieser Linien. Eine wirkliche Duplicität würde ferner die Darstellung der Wasserstofflinien durch die Balmer'sche Regel, welche die wirklichen Verhältnisse im übrigen so vollkommen wiedergibt, unmöglich machen, oder

¹⁾ Fievez, Bull. Acc. Belg. (3) 14. p. 100. 1887; Beibl. 12. p. 102. 1888.

es müssten alle Wasserstofflinien doppelte sein. Endlich, und das scheint mir das Entscheidende, wäre bei einer wirklichen Duplicität nicht einzusehen, warum die Herren Michelson und Morley und ich die Minima bei so verschiedenen Gangunterschieden auftreten sehen sollten. Aus $\lambda = 24500 \text{ \AA}$ für das Minimum würde sich bei mir ein Abstand der beiden Doppellinien von $\frac{1}{45} (D_1 - D_2)$ ergeben. Die Herren Michelson und Morley finden $\frac{1}{80}$, resp. $\frac{1}{30} (D_1 - D_2)$. Wenn auch wahrscheinlich die Bedingungen des Leuchtens, unter denen sich bei den Versuchsreihen dasselbe Gas befand, verschieden waren (von Seiten der Herren Michelson und Morley liegen leider keine näheren Angaben darüber vor), so ist doch nicht anzunehmen, dass diese den Abstand der beiden Componenten in so hohem Grade hätten ändern können.

Durch etwaige Beobachtungsfehler bei meinen Versuchen lässt sich die Differenz der Zahlen nicht erklären. Aus den beiden extremsten Werthen, welche oben für den Gangunterschied des Minimums angegeben sind, würde sich der Unterschied der Wellenlängen der beiden Componenten zu $0,01322$ (bei $\lambda = 24800 \text{ \AA}$ des Minimums), resp. $0,01328 \mu\mu$ (bei 24330 \AA) also beidemale zu $\frac{1}{45}$ von demjenigen der beiden Natriumlinien ergeben.

Eine scheinbare Verdoppelung durch Selbstumkehr ist sehr unwahrscheinlich, schon deshalb, weil bei den Entladungsröhren die an den Wänden liegenden Gasschichten, welche allein eine wirkliche Absorption ausüben könnten, viel zu dünn sind. —

b. Einfluss der Partialentladungen. Erleuchtet man den Interferenzenapparat mit dem durch die Entladung eines Inductoriums erzeugten Lichte einer Entladungsröhre, so hat man es nicht mit einem einheitlichen Phänomen zu thun. Jede einzelne Entladung besteht aus einer Hauptentladung, welche ein lebhaftes Leuchten erregt und einer nach den Umständen verschiedenen grossen Zahl von Partialentladungen, welche sich unmittelbar an die erstere anschliessen. Die Zahl derselben, sowie die Art und Weise, wie sich in diesem System von Partialentladungen die Intensität der Lichtentwicklung stufenweise vermindert, hängt von der

Art des verwendeten Inductoriums, der Form der Electroden und den Bedingungen, unter denen sich das Gas befindet, ab, so vom Druck. In wie weit der Druck p bei den von mir verwendeten Hilfsmitteln und innerhalb der benutzten Druckgrenzen die Zahl der Partialentladungen bestimmte, zeigen die folgenden Zahlen für die scheinbare Breite des Entladungsbildes E im rotirenden Spiegel in Millimetern auf der hinter ihr stehenden Scala (vgl. p. 793).

p mm	1	1,8	2	5	6	13	15	24	34
E	40	64	60	58	60	52	50	37	30

Sowohl bei Annäherung an die untere wie an die obere Druckgrenze, wird die Zahl der Partialentladungen erheblich geringer, als in der Nähe des „kritischen“ Druckes.

Jeder einzelnen Partialentladung entspricht ein gewisses Interferenzsystem; für das Auge lagern sich die allen einzelnen Entladungen entsprechenden Systeme übereinander. Sind die mittleren Wellenlängen der durch die einzelnen Partialentladungen hervorgerufenen Spectrallinien genau die gleichen, so lagern sich die Partial-Interferenzsysteme bei allen Gangunterschieden genau übereinander und verstärken sich dadurch. Schon die verschiedene, rasch abnehmende Helligkeit der aufeinander folgenden Partialentladungen zeigt aber, dass die Lichtentwicklung der Gasmoleküle unter der Wirkung der Hauptentladung eine andere als bei den Partialentladungen ist. Wenn wir auch den Mechanismus noch nicht klar übersehen, durch welchen die Lichtschwingungen der auf der Entladungsbahn liegenden Theilchen durch die einzelnen Entladungen angeregt werden, so wäre es doch denkbar, dass hier nicht nur Intensitätsunterschiede vorliegen, sondern dass z. B. auch die mittlere Wellenlänge des erregten Lichtes etwas, wenn auch nur ausserordentlich wenig, verschieden ausfällt. Eine solche Verschiedenheit könnte bei gewissen Gangunterschieden sehr wohl ein Verschwinden der Interferenzstreifen herbeiführen.

Um zu entscheiden, ob hierin der Grund der beschriebenen Erscheinung zu suchen ist, habe ich in den Kreis des Inductionsstromes den Widerstand einer 90 cm langen Säule von 3,1 qmm Querschnitt einer 25procentigen Zinksulfatlösung oder einer bis auf 2 mm ausgepumpten 21 cm langen Geiss-

ler'schen Röhre eingeschaltet. Dadurch wurde die Breite des Entladungsbildes etwa auf die Hälfte reducirt und demnach von den Partialentladungen die letzte Hälfte vollständig eliminirt. Bei abwechselndem Aus- und Einschalten dieser Widerstände wurde niemals eine Aenderung in der Lage des erwähnten Minimums bemerkt. Auch ganz direct habe ich mich davon überzeugt, dass die Wellenlänge der von den Partialentladungen erregten Strahlen jedenfalls ausserordentlich nahe mit den der Hauptentladung entsprechenden übereinstimmt. Ich erzeugte Interferenzen an einer Glasplatte von 3,688 mm Dicke, welche zerschnitten und so wieder zusammengelegt war, dass auf den beiden Hälften die dickeren Stellen nach entgegengesetzten Seiten lagen.¹⁾ Bei dem Brechungsexponenten 1,5107 der Platte für das rothe Licht der Linie H_α betrug der Gangunterschied ca. 17000 λ . Bei Ein- und Ausschalten der Widerstände im secundären Kreis blieben die Streifen der Interferenzplatte genau an ihrem Ort. Eine Verschiebung zweier in gegenseitige Verlängerung gebrachter Streifen der beiden Plattenhälften von einem Fünftel des Abstandes zweier Streifen, der 5 mm betrug, hätte bemerkt werden müssen; man kann daher schliessen, dass sich die mittlere Wellenlänge in den einzelnen Partialentladungen noch nicht um $\frac{1}{170\,000}$ ihres eigenen Betrages geändert hatte. Eine weitere Beschränkung der Partialentladungen durch Vergrösserung der Widerstände, war wegen der eintretenden grossen Schwächung der Helligkeit nicht gut möglich.

c. Einfluss von Beugungserscheinungen. Man kann zur Erklärung der Erscheinung ferner annehmen, dass die Geissler'schen Röhren als schmale Lichtquellen wie ein Spalt wirken. Da das den Interferenzenapparat durchlaufende Licht, ehe es ins Auge gelangt, durch enge Oeffnungen geht, so können störende Beugungserscheinungen auftreten. Etwas Aehnliches findet bei allen Spectroskopen und Spectrometern statt. Namentlich bei nicht ganz sorgfältiger Focusirung können vollständige Linienumkehrungen, einfache wie mehrfache eintreten, die sich nur äusserst

1) Ebert, Wied. Ann. 32. p. 337. 1887.

schwierig von den durch Absorption bewirkten unterscheiden lassen. Hier wirkt neben dem Spalt die Prismenöffnung als beugende Oeffnung und bewirkt das Zustandekommen von Fresnel'schen Beugungserscheinungen. Diese störenden Einflüsse der Diffraction machen sich bei kürzeren Fokallängen, wie sie z. B. bei den Protuberanzspectroskopen verwendet werden, am störendsten geltend; manche astro-physikalische und spectroscopische sonst unerklärliche Beobachtung dürfte durch sie ihre Erklärung finden; ferner sind die Strahlen kürzerer Wellenlänge stärker von ihnen betroffen, was sich bei Aufnahmen des ultravioletten Theiles des Spectrums, wo ausserdem die Controle erschwert ist, gewiss nicht selten geltend gemacht hat.

Ueber diesen Einfluss von Beugungen, sei es am Spectroskopspalt bei punkt- oder linienförmigen Lichtquellen, sei es an den Rändern der Fernrohrobjective, der Prismen oder an den Begrenzungslinien der Gitter auf die Spectralerscheinungen gedenke ich demnächst Einiges mitzutheilen. Hier möchte ich nur hervorheben, dass ich auch die Interferenzerscheinungen, wie sie an meinem Apparate zu Stande kommen, als Beugungserscheinungen durchdiscutirt habe; dabei zeigte sich, dass die Einflüsse der Diffraction nicht im Stande sind die genannte Periodicität in der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen hervorzubringen.

d) Einfluss der Helligkeitsvertheilung in der Spectrallinie. Zur Erklärung der Erscheinung bleibt demnach nur noch diejenige Ursache übrig, von der schon die Theorie erkennen liess, dass sie ein solches theilweises Verschwinden mit darauffolgendem Wiedererscheinen der Interferenzstreifen herbeiführen könne: die ungleichmässige Vertheilung des Emissionsvermögens innerhalb der Spectrallinie, deren Breite ja immer eine endliche ist.

Die rothe Wasserstofflinie erschien in einem Spectralapparate von grosser Dispersion (mit 2 Flint-, 1 Thalliumglasprisma u. ca. 1 m langen Focallängen) als ziemlich schmale Linie, deren centraler Theil sich aus einem nur sehr schmalen Saum schwächeren Lichtes heraushob. Diese Helligkeitsvertheilung lässt folgende Erscheinung der hohen Interferenzen erwarten. Deutliche Interferenzstreifen bis zu einem

gewissen Gangunterschiede, dann allmähliches Undeutlicherwerden der Streifen, schliesslich fast völliges Verschwinden in einem darüber gelagerten hellen Schleier und dann allmähliches Wiedererscheinen; abermaliges Undeutlichwerden und schliesslich gänzliches Verschwinden in dem gleichförmig erhellten Gesichtsfelde. Die beobachtete Erscheinung zeigt genau den hier beschriebenen Charakter. Der Gangunterschied, bei dem das Minimum eintritt, ist wesentlich bedingt durch die Lage des steilen Ansteigens der Helligkeit in der Mitte der Spectrallinie. Dieses Ansteigen und damit die Breite des hellsten Theiles ist aber abhängig von der Art und Weise wie die Lichtbewegung zu Stande kommt, z. B. bei einem in einem Entladungsrohre eingeschlossenen Gase von dem Drucke, vor allem aber der Art der Entladung. Nur bei niederen Drucken und dann wenn die erregenden Electricitätsmengen eine gewisse Grösse nicht überschreiten, bewahren die Linien ihren scharfen, linienartigen Charakter. Auch hiermit stimmen die Beobachtungen überein. So wurde, wie oben angegeben, in der That das Minimum der Sichtbarkeit bis zu Drucken von 14 mm ziemlich nahe bei demselben Gangunterschiede gefunden, bei höheren Drucken ergaben sich andere Lagen. Ferner zeigt schon ein Spectroskop von mässigen Dimensionen, dass der Liniencharakter sich wesentlich ändert, je nachdem die Electricitätsmenge, welche bei jeder einzelnen Entladung durch das Gas hindurch geht, gross oder klein ist. Schaltet man in den secundären Kreis des Inductoriums einen grösseren Condensator ein, so werden die Linien im allgemeinen heller, aber auch breiter und verwaschener. Ganz besonders sind es die Wasserstofflinien, an denen sich dieses Verhalten beobachten lässt. Die Erscheinung muss auf die Interferenzphänomene einen durchgreifenden Einfluss haben; je nach der Art der Entladung, namentlich je nach der Capacität und sonstigen Beschaffenheit des verwendeten Inductoriums, der Art der Unterbrechung u. s. w. muss die Helligkeitsvertheilung in der Spectrallinie und damit die Lage des Sichtbarkeitsminimums der Interferenzstreifen eine verschiedene sein.

Bei dem Versuche direct zu prüfen, ob unter dem Einfluss von Condensatoren von verschiedener Capacität das

Minimum für andere Gangunterschiede eintritt, bin ich auf die Schwierigkeit gestossen, dass das Licht der benutzten Linie sehr schnell so unhomogen wurde, dass ich nicht zu so hohen Gangunterschieden, als nöthig gewesen wäre, aufsteigen konnte. Indessen ist klar, dass bei verschiedenen Beobachtern, die mit ganz verschiedenen Hilfsmitteln arbeiten, die Helligkeitsvertheilung in derselben Linie, und damit die Lage des Minimums, im allgemeinen eine ganz verschiedene sein wird. Da die Hrn. Michelson und Morley keine näheren Angaben ihrer Versuchsanordnung nach dieser Richtung hin machen, so ist hier zunächst kein directer Vergleich zwischen unseren beiderseitigen Versuchsreihen möglich. —

Ich habe die Untersuchung auf eine Reihe anderer Linien, so auf H_{β} ausgedehnt, um zu sehen, ob sich bei ihnen etwas ähnliches wie bei der rothen Wasserstofflinie zeigt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe an H_{β} waren indessen nicht so sicher, dass ich sie hier zum Vergleiche heranziehen möchte; mein Auge ist für die betreffende Strahlung schon sehr unempfindlich und es war mir nicht möglich bei den mir zu Gebote stehenden Hilfsmitteln das Licht dieser Linie in genügender Intensität und ausreichender Homogenität herzustellen; ausserdem hat man bei dieser Linie noch viel mehr als bei der rothen Wasserstofflinie mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass sich die Linie bei Aenderungen im Entladungsvorgange leicht verbreitert und daher ihr Licht zum Studium von Interferenzerscheinungen von sehr hohen Gangunterschieden unbrauchbar wird.

Thallium wurde im Fulgurator zum Leuchten gebracht; eine 1 procent. Lösung von TINO_3 gab ein sehr helles Gesichtsfeld. Bei Gangunterschieden bis zu 20000 Wellenlängen waren die Interferenzstreifen sehr scharf und deutlich; dann wurden sie ganz allmählich verwaschener und verschwanden etwa bei 50000 Wellenlängen Gangunterschied. Ein Minimum war nicht zu bemerken. In der Nähe der oberen Grenze der Sichtbarkeit war das Hin- und Herspringen der Funken sehr störend; Thallium im Entladungsrohre zum Leuchten gebracht, würde jedenfalls ein bequemer Beobachten gestatten, wahrscheinlich würde man damit auch noch zu höheren Gangunterschieden gelangen.

Das homogenste Licht erhielt ich mit der grünen Quecksilberlinie bei nicht zu grossen Dampfmenngen in dem in einem Luftbade erhitzten Entladungsrohre. Hier waren die Interferenzstreifen bis etwa zum 75000sten sehr deutlich und konnten etwa noch bis zum 80000sten verfolgt werden. Ein Minimum war auch hier nicht zu sehen.

Die Erscheinungen bei der gelben Natriumlinie, welche sich durch das Vorhandensein von zwei Linien sehr compliciren sind bereits früher discutirt worden. Hier konnte aus physiologischen Gründen das Wiedererscheinen der Streifen oberhalb des Minimums nicht beobachtet werden. Ich habe die Erscheinungen mit den verschiedensten Natriumsalzen bei sehr verschiedenen Concentrationen weiter verfolgt und dabei die früher schon gezogenen Schlüsse bestätigt gefunden.

Fassen wir zum Schluss die hauptsächlichsten der erhaltenen Ergebnisse zusammen:

1. Bei geeigneter Helligkeitsvertheilung in einer Spectrallinie kann ein Alterniren der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen bei steigenden Gangunterschieden, die man mit ihrem Lichte erzeugt, eintreten derart, dass die Streifen bei gewissen Gangunterschieden fast verschwinden, bei noch höheren aber wiedererscheinen. Mit Sicherheit hat sich ein solches Verhalten bei der rothen Wasserstofflinie nachweisen lassen; das Licht der grünen Thallium- und Quecksilberlinie scheint so homogen zu sein, dass bei ihnen das Sichtbarkeitsminimum jenseits der Grenze liegt, die man unter gewöhnlichen Bedingungen erreichen kann (50000 resp. 80000 Wellenlängen Gangunterschied).

2. Für verschiedene Bedingungen des Leuchtens ergeben sich verschiedene Lagen des Sichtbarkeitsminimums. Dieselben stehen offenbar mit der verschiedenen Helligkeitsvertheilung in der Spectrallinie im engsten Zusammenhange. Hierdurch erklärt sich die verschiedene Lage des Minimums bei den Beobachtungen von Michelson-Morley und den meinigen; dasselbe ist demnach nicht durch eine Duplicität der Linie bedingt. Gerade bei den Wasserstofflinien hängt die Helligkeitsvertheilung sehr wesentlich von den specielleren Bedingungen ab, unter denen das Leuchten stattfindet. Dies

erklärt die auffallende Verschiedenheit in dem Aussehen dieser Linien bei einer Reihe von Fixsternen des I. und II. Vogel'schen Spectraltypus.¹⁾

3. Es eröffnet sich die Aussicht durch die Methode der hohen Interferenzen bestimmtere Anhaltspunkte über den Zusammenhang zwischen den Bedingungen des Leuchtens und der Helligkeitsvertheilung in den Spectrallinien zu gewinnen. Dadurch würden wir einerseits in den Stand gesetzt, der Mechanik der Leuchtvorgänge von einer neuen Seite aus näher zu treten, andererseits würde die Astrophysik ein neues Hilfsmittel zur Erforschung der physischen Beschaffenheit der Himmelskörper gewinnen, da die photographische Aufnahme der Sternspectra eine Vollkommenheit erreicht hat, die den speciellen, individuellen Charakter vieler Spectrallinien unzweifelhaft erkennen lässt.

Erlangen, Physikal. Inst. der Universität, Febr. 1891.

1) Vergl. u. a. namentlich H. C. Vogel, *Astron. Nachr.* 125. p. 305. 1890 u. J. Scheiner, *Die Spectralanalyse der Gestirne* p. 263 f. 1890.

VII. *Untersuchung der durch Druck und Zug hervorgerufenen Doppelbrechung bei Kautschuk und Leimgallerten; von P. von Bjerkén.*

Dass isotrope Körper, wenn äussere mechanische Kräfte auf dieselben wirken, doppeltbrechend werden, ist schon seit dem Anfange dieses Jahrhunderts durch Brewster¹⁾ bekannt. Auch natürliche Krystalle ändern ihre optischen Eigenschaften durch Kräfte, die nicht von allen Seiten gleich sind. So z. B. wird ein optisch einaxiger Krystall durch einen senkrecht zur Axe ausgeübten Druck zweiaxig. Verschiedene Untersuchungen über diese Erscheinungen sind ausgeführt, und die geschichtliche Entwicklung der Frage ist sehr vollständig von Pockels²⁾ gegeben. Quantitative Bestimmungen der Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Grösse der Kräfte und der Deformationen gibt es nicht viele, und besonders für Kautschuk, so viel ich weiss, gar keine. Im folgenden erlaube ich mir einige derartige Bestimmungen mitzutheilen, welche sich auf Kautschuk und Leimgallerten beziehen; ein Theil der Beobachtungen wurde früher in Upsala angestellt und veröffentlicht.³⁾

Anordnung der Versuche.

Das homogene Licht einer Natrium- oder Lithiumflamme *A* (Fig. 1), wurde durch ein Nicol *N*₁ in einer Ebene polarisirt, die einen Winkel von 45° mit der Verticalebene bildete. Das so polarisirte Licht ging in horizontaler Richtung durch den zu untersuchenden Körper *B*, wurde mit einer Linse *L*₁ convergirend gemacht und ging dann durch eine senkrecht zur Axe geschliffene Kalkspathplatte *K*, die um eine zu den Lichtstrahlen senkrechte Axe beweglich war. Das Licht

1) Brewster, Phil. Trans. mehrere Abh. 1815. 1816.

2) Pockels, Wied. Ann. 37. p. 144. 269. 372. 1889.

3) P. v. Bjerkén, Några undersökningar öfver accidentell dubbelbrytning hos gelatinösa ämnen. Inaug.-Diss. Upsala 1890.

wurde dann mit einem zweiten Nicol N_2 analysirt, dessen Hauptschnitt zu dem des vorigen senkrecht war. Wenn

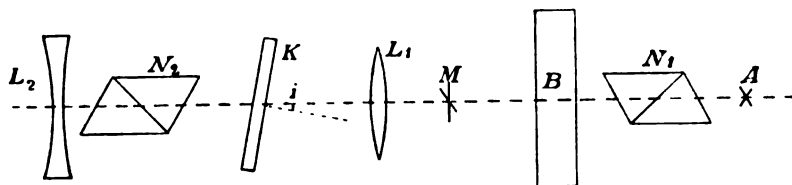


Fig. 1.

der Körper B isotrop ist, so sieht man durch N_2 die gewöhnliche Interferenzfigur (Fig. 2). Hat man ferner bei M im Brennpunkte der Linse L_1 ein Fadenkreuz und bei L_2 eine Zerstreuungslinse von passender Brennweite, so kann man durch Drehung der Platte K um eine horizontale oder verticale Axe (immer senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen) das Fadenkreuz zum Zusammenfallen mit zwei entgegengesetzten Punkten eines dunklen Ringes bringen. Man erhält so den

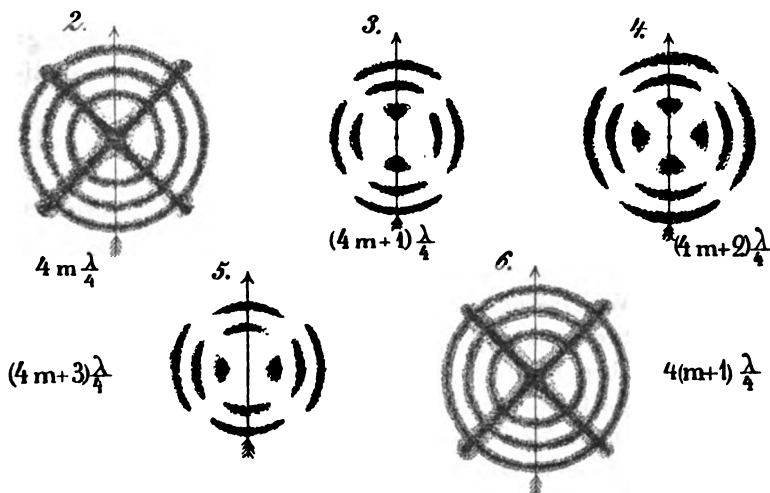


Fig. 2—6.

doppelten Einfallswinkel, für welchen die Lichtstärke gleich Null ist. Um diesen Winkel zu messen, war auf derselben Axe, um welche die Platte K drehbar war, ein Fernrohr befestigt, durch welches ein Maassstab beobachtet wurde;

man erhielt so die trigonometrische Tangente des Drehungswinkels. Wurde jetzt der Körper *B* durch ein Gewicht gedehnt, so änderte sich sofort die Interferenzfigur, indem die Ringdiameter in der Zugrichtung grösser wurden und aus dem Mittelpunkt sich dunkle Flecke bildeten, während in der senkrechten Richtung die Diameter kleiner wurden, und die Figur ging continuirlich durch die Formen (Fig. 3, 4, 5, 6), wo die Pfeile die Zugrichtungen bedeuten. Bei Zusammen-drückung ging die Interferenzfigur durch dieselben Formen in entgegengesetzter Richtung.

Um die Stücke belasten und die Deformation messen zu können, wurden sie in folgender Weise vorbereitet. Die Leimgallerten wurden in derselben Weise hergestellt wie bei den Untersuchungen über ihre Elasticität und Wärmeerscheinungen.¹⁾ Die warme Lösung wurde in ein Kästchen aus vier Glasscheiben und zwei Holzplatten gegossen. Nach dem Erkalten wurden die Glasscheiben weggenommen, und man hatte ein Parallelipipedon mit an den Enden festgeschmolzenen Holzplatten für das Aufhängen und die Belastung, wobei durch besondere Vorrichtungen dafür gesorgt wurde, dass das Licht immer denselben Theil des Parallelipipedons durchsetzte.

Berechnung der Beobachtungen.

Die Theorie liefert für die Lichtstärke den Ausdruck:

$$R^2 = \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \left\{ D(n_o - n_e) \pm \frac{D'}{\omega} (\sqrt{1 - \epsilon^2 \sin^2 i} - \sqrt{1 - \omega^2 \sin^2 i}) \right\};$$

wo λ die Wellenlänge des Lichts, D die Dicke, n_o und n_e die Hauptbrechungsexponenten des gedehnten Körpers, D' die Dicke, $1/\omega$ und $1/\epsilon$ die Hauptbrechungsexponenten der Kalkspathplatte *K*, und i der Einfallswinkel bei dem Eintritt der Strahlen in die Platte *K* sind. Das obere Zeichen zwischen den beiden Gliedern muss genommen werden, wenn die Drehungsaxe der Platte horizontal, das untere, wenn sie vertical ist. Sind die Einfallswinkel i nicht grösser als dass man die vierten und höheren Potenzen von $\sin i$ vernachlässigen kann, so erhält man nach Reihenentwicklung:

1) v. Bjerken, Wied. Ann. 48. p. 818. 1891.

$$R^2 = \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \left\{ D(n_o - n_e) \mp \frac{D'}{2\omega} (\epsilon^2 - \omega^2) \sin^2 i \right\},$$

oder für die gegebene Platte, wo D' , ω und ϵ constant sind:

$$R^2 = \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \{ D(n_o - n_e) \mp k \sin^2 i \}.$$

In homogenem Licht hat man für die dunklen Linien:

$$R^2 = 0$$

zu setzen, oder:

$$D(n_o - n_e) \mp k \sin^2 i = m\lambda.$$

wo m eine positive oder negative ganze Zahl bedeutet.

Die Grösse k kann für die Platte berechnet werden, es ist aber zweckmässiger sie experimentell zu bestimmen, was einfach so geschieht, dass man den Winkel i_o misst, wenn das Licht keinen gedehnten Körper durchläuft. Die Kalkspathplatte war 5,8 mm dick und die Einfallswinkel immer so klein, dass das vernachlässigte Glied in der Reihenentwicklung $< 0,0,5$ war, wodurch man berechtigt ist den Gangunterschied $D(n_o - n_e)$ mit 6 Decimalstellen anzugeben.

Beobachtungen.

In den folgenden Tabellen theile ich einige der Beobachtungsreihen mit; die auf Leimgallerte bezüglichen sind zum Theil schon vorher publicirt (l. c.), die übrigen im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. vorgenommen. Das untersuchte Kautschukstück war ein dünnes Blatt von demselben Präparate, das ich in Bezug auf Elasticität und Wärme untersucht habe. Die Leimparallelepipede hatten eine Länge von etwa 50 mm, Breite und Dicke von je 15 bis 20 mm. In einigen Fällen ist immer die Dicke D der letzteren beobachtet, in anderen Fällen die Länge L , jedenfalls berechnet man leicht die Verlängerung der Längeneinheit l , wenn man weiss, dass diese Körper bei Dehnung ihr Volumen nahezu unverändert beibehalten.¹⁾ P sind die Belastungen in Gramm und P/S die Belastungen der Flächeneinheit in g/cm².

1) v. Bjerkén, Wied. Ann. 43. p. 819. 1891.

Kautschuk.

$$B_0 = 24,6 \text{ mm}, \quad D_0 = 0,25 \text{ mm}, \quad \lambda = 0,0,589 \text{ mm}.$$

P g	L mm	$\frac{P}{S} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$	l	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$	P g	L mm	$\frac{P}{S} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$	l	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
0	47	0			710	248	60900	4,28	17590
210	78	5670	0,66	1390	610	243	51300	4,17	17240
310	115	12300	1,45	2530	510	238	42000	4,06	17060
410	157	22300	2,34	4670	410	231	32800	3,91	16470
510	205	36200	3,36	8190	310	211	22600	3,49	12870
610	227	47900	3,88	13000	210	92	6680	0,96	1800
710	241	59200	4,13	15020	110	59	2250	0,25	560
810	251	70350	4,84	16640					

Leimgallerten.

1. $D_0 = 21,41 \text{ mm}; \lambda = 0,0,671.$

$\frac{P}{S} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$	D mm	l	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
8,7	21,39	0,001	5,5
7,1	21,21	0,019	10,5
10,0	20,98	0,041	13,7
12,9	20,79	0,060	17,6
16,0	20,60	0,080	20,9
19,3	20,35	0,107	24,7
22,6	20,13	0,131	27,8
26,1	19,93	0,152	30,7
29,6	19,76	0,174	34,0
33,3	19,58	0,196	37,0
36,7	19,50	0,206	40,0

2. $D_0 = 16,57 \text{ mm}; \lambda = 0,0,671.$

$\frac{P}{S} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$	D mm	l	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
2,9	16,56	0,001	9,9
24,5	16,53	0,005	12,8
47,1	16,50	0,008	16,0
70,1	16,45	0,015	19,3
93,2	16,41	0,020	24,2
117,0	16,34	0,028	28,8
141,0	16,28	0,036	33,4
164,7	16,25	0,039	36,5
190,8	16,13	0,055	39,6
215,7	16,08	0,060	45,2
241,2	16,02	0,070	51,0

3. $D_0 = 24,41 \text{ mm}; \lambda = 0,0,589.$

$\frac{P}{S} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$	D mm	l	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
4,3	24,41	0,0	2,8
14,6	24,01	0,034	6,5
23,3	23,72	0,059	9,8
32,3	23,47	0,082	12,9
41,9	23,16	0,111	16,4
52,0	22,86	0,141	20,5
62,6	22,57	0,170	23,8
73,5	22,31	0,197	26,9
84,9	22,05	0,226	29,7
108,3	21,63	0,274	35,8

4. $L_0 = 40,0 \text{ mm}; \lambda = 0,0,589.$

$\frac{P}{S} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}$	L mm	l	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
0,0	40,0	0,0	0,3
17,0	40,64	0,016	4,8
33,0	41,27	0,032	9,5
49,2	41,72	0,043	13,9
65,9	42,28	0,057	18,5
83,2	42,90	0,072	22,8
100,6	43,36	0,084	26,4
118,8	43,98	0,100	30,8
137,1	44,50	0,113	35,7
155,9	45,04	0,126	40,1
174,5	45,48	0,136	43,9

Discussion der Ergebnisse.

1. Bei den Dehnungen haben sich sowohl das Kautschuk als die Leimgallerten als negative ($n_o > n_e$) Körper, bei Zusammendrückung als positive ($n_o < n_e$) gezeigt. Das nämliche

Verhalten zeigt auch Glas nach mehreren Beobachtern. Entgegengesetzt verhalten sich einige andere Körper: Metaphosphorsäure¹⁾, Kirschgummi und Traganthgummi.²⁾

2. Was die Wellenlänge des Lichts betrifft, hat Wertheim³⁾, geglaubt schliessen zu können, dass die künstlich erzeugte Doppelbrechung davon unabhängig ist. Dagegen hat Macé⁴⁾ constatirt, dass dies nicht der Fall ist. Dasselbe geht auch aus meinen früheren Untersuchungen⁵⁾ ganz deutlich hervor.

3. Wenn man die Deformationen und die Doppelbrechung [durch die Quantität $(n_o - n_e)$ gemessen] als Ordinaten mit den Belastungen der Flächeneinheit als Abscissen graphisch construirt, so verlaufen die beiden Curven einander ganz ähnlich. Ferner ändert sich bei der Nachwirkung, während die Belastung constant bleibt, sowohl die Deformationen⁶⁾ als die Doppelbrechung. Aus diesen Gründen scheint es zweckmässig, die Doppelbrechung als Function der Verlängerung der Längeneinheit, l , anzusehen. Indessen ist in den Tabellen auch die Belastung der Flächeneinheit angegeben, welche für das gedehnte Stück berechnet ist.

4. Die künstliche Doppelbrechung ist der Verlängerung der Längeneinheit nicht proportional, und man kann auch nicht ein allgemein gültiges Gesetz dafür angeben. Wenn man nämlich die Quantität $(n_o - n_e) / l$ berechnet, so zeigt sich, dass diese Grösse, wenn l wächst, für Kautschuk zunimmt, im Fall 4 von Leimgallerten nahezu constant ist und in den Fällen 1, 2 und 3 abnimmt, obgleich die Aenderungen nicht so sehr gross sind. Im allgemeinen, wenn auch nicht ausnahmslos, ist die Doppelbrechung für eine Verlängerung der Längeneinheit = 1 um so grösser, je grösser der Elasticitätscoefficient. Dies zeigt folgende, aus meinen früheren Untersuchungen entnommene, Tabelle, in welcher Q den

1) Mach, Pogg. Ann. 146. p. 313. 1872.

2) v. Ebner, Wien. Ber. 97. p. 39. Jan. 1888.

3) Wertheim, Pogg. Ann. 86. p. 321. 1852.

4) Macé Compt. rend. 86. p. 326. 1878.

5) P. v. Bjerkén, l. c. p. 16.

6) Dabei ändert sich zwar auch ein wenig die Belastung der Flächeneinheit, aber in zu geringem Grade, um hier in Betracht zu kommen.

Elasticitätscoefficienten bedeutet und wo auch die Doppelbrechung β für $P/S = 1 \text{ gr/cm}^2$ verzeichnet ist, alle aus kleinen Verlängerungen berechnet.

5. Einige der Werthe von $(n_o - n_e)$ sind durch Zusammendrückung erhalten, in welchen Fällen sie, wie vorher gesagt, negativ gewesen sind. In Bezug auf die Grösse dieser Quantität habe ich keinen Unterschied zwischen Dehnung und Zusammendrückung beobachten können.

Q	$\beta \cdot 10^6$	$\frac{n_o - n_e}{l}$	Q	$\beta \cdot 10^6$	$\frac{n_o - n_e}{l}$
3600	0,17	0,0,615	301	0,38	0,0,115
2310	0,29	674	294	0,41	119
1740	0,30	530	262	0,38	099
450	0,40	180	185	0,51	094
403	0,50	202	161	0,86	137
365	0,38	137	142	0,88	125
333	0,37	121	138	1,39	191
333	0,40	132	126	1,37	172
323	0,42	125			

Für Kautschuk stellen sich diese Quantitäten in folgender Weise:

$$Q = 10000 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}; \quad \beta \cdot 10^6 = 0,25; \quad \frac{n_o - n_e}{l} = 0,0025.$$

Für verschiedene Glassorten hat Wertheim¹⁾ folgendes angegeben:

$$\begin{array}{lll} \text{Kronglas: } Q = 70 \times 10^7 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^2}; & \beta \cdot 10^6 = 0,0,186; & \frac{n_o - n_e}{l} = 0,130 \\ \text{Spiegelglas: } & 61 \times 10^7; & 0,0,210; \quad 0,128 \\ \text{Flintglas: } & 55 \times 10^7; & 0,0,237; \quad 0,130 \end{array}$$

Optische Erscheinung bei der elastischen Nachwirkung.

Da wir oben gesehen haben, dass die künstlich erzeugte Doppelbrechung mit den elastischen Deformationen sehr nahe zusammenhängt, so ist natürlich, dass bei der Nachwirkung auch die Doppelbrechung mit der Zeit wächst, und zwar nach etwa demselben Gesetz wie die Verlängerung. Unter den Versuchen, die ich in dieser Beziehung gemacht habe, mögen die folgenden angeführt werden. Sie wurden mit einem Stück Leimgallerte vorgenommen, das eine sehr grosse Nachwirkung zeigte und dessen Längenänderungen so gross waren,

1) Wertheim, l. c. p. 323.

dass sie einfach direct beobachtet werden konnten. Die Doppelbrechung wurde jede Minute bestimmt, wobei die Einstellung des Fadenkreuzes auf zwei einander diametral entgegengesetzte Punkte eines dunklen Ringes resp. 5 Sekunden vor und 5 Sekunden nach der angegebenen Zeit gemacht wurde. Die ursprünglichen Dimensionen des Stücks waren: Länge = 54,7, Breite = 33,7 und Dicke = 2,5 mm. In den Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, nach dem die Belastung angebracht wurde, L die beobachtete Länge, woraus man, wie vorher gesagt ist, die Breite und Dicke berechnen kann.

1. $P=810$ g. $\frac{P}{S} = 1323$ bis $1407 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$.

t	L mm	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
0,5	74,8	240
1,5	76,3	256
2,5	76,6	265
3,5	77,5	262
4,5	77,7	270
5,5	78,0	275
6,5	78,4	275
7,5	78,5	275
8,5	78,9	276
	79,5	282

2. $P = 0$ [810 g weggenommen].

t	L mm	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
0,5	60,4	119
1,5	59,0	108
2,5	58,5	104
3,5	58,8	98
4,5	58,0	99
5,5	57,7	96
6,5	57,5	95
7,5	57,5	95
8,5	57,5	91
	57,4	91

3. $P=1510$ g. $\frac{P}{S} = 3180$ bis $3500 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$.

t	L mm	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
0,5	96,5	411
1,5	99,0	431
2,5	100,3	442
3,5	101,0	444
4,5	101,8	449
5,5	102,3	449
6,5	102,6	455
7,5	103,2	458
8,5	103,4	458
20,0	106,1	475

4. $P = 0$ [1510 g weggenommen].

t	L mm	$(n_o - n_e) \cdot 10^6$
0,5	67,5	179
1,5	64,3	145
2,5	63,3	139
3,5	62,5	133
4,5	62,0	129
5,5	61,6	124
6,5	61,4	123
7,5	61,2	122
8,5	61,1	120
20,0	60,1	113

Diese Beobachtungen können durch die Gauss'sche Formel¹⁾ ausgedrückt werden. Bezeichnen wir also:

$$(n_o - n_e) \cdot 10^6 = y,$$

so können wir setzen:

1) Weber, Pogg. Ann. 34. p. 247. 1835.

$$L = a + \frac{b}{c+t}, \quad y = a' + \frac{b'}{c'+t}.$$

Aus den für jede Belastung gemachten 8 bis 10 Beobachtungen von L und y sind die Constanten dieser Formeln berechnet und daraus L_0 , y_0 , L_∞ und y_∞ zur Zeit $t = 0$ und $t = \infty$ und in der folgenden Tabelle angegeben. Ausserdem sind auch $|L_0 - L_\infty|$ und $|y_0 - y_\infty|$ verzeichnet, um zu zeigen, wie die Nachwirkung mit der Belastung wächst. Belastung gleich 0 bedeutet, dass die zuletzt angebrachte Belastung zur Zeit 0 weggenommen worden ist.

Pg	L_0 mm	L_∞ mm	y_0	y_∞	$ L_0 - L_\infty $	$ y_0 - y_\infty $
510	64,1	67,5	143	175	3,4	32
0	58,3	54,9	86	67	3,4	19
610	67,0	71,4	161	207	4,4	46
0	61,1	56,1	89	69	5,0	20
710	69,7	76,5	200	270	6,8	70
0	61,1	56,6	117	78	4,5	39
810	73,7	80,2	220	285	6,5	65
0	61,4	56,4	136	88	5,0	48
910	77,7	85,1	263	321	7,4	58
0	64,7	57,7	132	85	7,0	47
1010	73,5	82,9	229	310	9,4	81 ¹⁾
0	62,7	57,4	123	96	5,3	27
1110	79,8	87,1	287	329	7,3	42
0	65,6	57,8	136	98	7,8	43
1210	83,5	91,0	318	377	7,5	59
0	66,5	58,7	—	—	7,8	—
1210	79,8	90,0	277	366	10,2	89 ²⁾
0	65,3	58,4	170	103	6,9	67
1310	84,9	93,5	324	393	8,6	69
0	65,9	58,5	183	106	7,4	77
1410	91,2	101,5	348	438	10,3	90
0	68,8	58,8	187	108	10,0	79
1510	95,2	107,2	396	473	12,0	77
0	71,1	59,8	208	107	11,3	101

Grosse Genauigkeit kann man bei diesen Zahlen nicht erwarten, weil erstens jede Zahl aus nur wenigen Beobachtungen abgeleitet ist, und zweitens, da man eine empirische Formel benutzt.

Bei diesen Bestimmungen, wo grosse Deformationen und deswegen grosse Doppelbrechung erreicht worden sind, ist die Doppelbrechung sehr nahe mit der Verlängerung der Längeneinheit proportional.

Physikalisches Institut Freiburg i. B., Mai 1891.

1) Nach 15 Stunden.

2) Nach 3 Stunden.

VIII. Ueber die Analogie zwischen Kautschuk und Leimgallerten in Bezug auf Elasticität und Wärme; von P. von Bjerkén.

I. Das Verhalten von Kautschuk und Leimgallerte in Bezug auf die Elasticität.

Mehrfache Analogien zwischen Kautschuk und Leimgallerte sind bereits bekannt. Zunächst zeigen beide Körper eine sehr hohe Elasticitätsgrenze, weiter ändern beide beim Dehnen ihr Volumen sehr wenig, woraus folgt, dass das Verhältniss μ zwischen Quercontraction und Längendilatation für sehr kleine Dehnungen nahe gleich 0,5 ist, eine Thatsache, die zuerst von Thomson und Tait bemerkt worden ist. Später haben Röntgen¹⁾ und Maurer²⁾ dies durch Messungen bestätigt, jener für Kautschuk, dieser für Gallerten. Dabei hat Röntgen darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn eine Volumenänderung nicht stattfindet, μ mit wachsender Dehnung abnehmen muss, und diese Abnahme für Kautschuk messend verfolgt. Da derartige Untersuchungen für Gallerten bei grösseren Dehnungen noch nicht vorliegen, habe ich solche gemacht; des Vergleichs halber auch einige für Kautschuk. Die Länge und Breite eines Bandes wurden bei jeder Belastung nur einfach mit einem Maassstab gemessen, welches Verfahren keine grössere Genauigkeit bietet; aber es hat sich als für den Zweck genügend gezeigt. Von den Beobachtungen mögen die folgenden angeführt werden.

Das untersuchte Kautschukband hatte unbelastet eine Breite von 24,5 mm und eine Dicke von 0,25 mm. P ist die Belastung in Grammgewicht. V ist $= (1 + l)(1 - \mu l)^2$, wo l die Verlängerung der Längeneinheit bedeutet.

1) Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876.

2) Maurer, Wied. Ann. 28. p. 628. 1886.

Tabelle I.

<i>P g</i>	<i>L mm</i>	<i>B mm</i>	μ	<i>V</i>	<i>P g</i>	<i>L mm</i>	<i>B mm</i>	μ	<i>V</i>
0	44,0	24,5			5	44,2	24,5		
60	48,5	23,4	0,439	1,005	105	54,5	22,2	0,403	1,012
110	55,0	22,0	0,408	1,008	205	73,7	19,3	0,318	1,035
210	74,5	19,0	0,324	1,017	305	105,0	16,3	0,243	1,051
260	89,0	17,8	0,267	1,069	405	140,0	14,3	0,192	1,080
310	105,5	16,3	0,239	1,080	505	171,0	13,0	0,164	1,091
360	121,5	15,2	0,216	1,061	605	190,0	12,5	0,148	1,118
410	138,0	14,5	0,191	1,099	705	203,0	12,1	0,141	1,121
510	165,0	13,2	0,168	1,089	805	213,5	11,9	0,134	1,141
560	176,0	13,0	0,156	1,128	905	220,0	11,8	0,130	1,156
					1005	227,0	11,8	0,125	1,193

Diese Beobachtungen geben somit ein mit denjenigen von Röntgen übereinstimmendes Resultat, indem auch er eine kleine cubische Dilatation bei Dehnung gefunden hat.

Die elastischen Leimkörper wurden so hergestellt, dass Gelatine in Wasser auf Wasserbad gelöst, und als das Wasser zum Theil verdampft war, Glycerin zugesetzt wurde, worauf so viel Wasser als möglich verdampft wurde. Die nähere Zusammensetzung der Leimkörper hat sehr wenig Interesse, doch mag erwähnt werden, dass sie alle zum grösseren Theil aus Flüssigkeit bestanden (höchstens 20 Proc. feste Gelatine).

Die erste Beobachtungsreihe bezieht sich auf ein Band von 25,5 mm Breite und 1,0 mm Dicke, die zweite auf ein anderes Stück von 58,5 mm Breite und 2,0 mm Dicke.

Tabelle II.

<i>P g</i>	<i>L mm</i>	<i>B mm</i>	μ	<i>V</i>	<i>P g</i>	<i>L mm</i>	<i>B mm</i>	μ	<i>V</i>
0	51,0	25,5			0	50,5	47,0		
80	57,0	24,0	0,500	0,990	100	55,0	44,8	0,525	0,989
50	62,0	23,3	0,400	1,013	200	60,5	43,0	0,480	1,003
70	67,0	22,2	0,413	0,997	300	66,2	41,0	0,411	0,997
90	71,0	21,5	0,400	0,989	400	72,0	39,5	0,375	1,006
110	77,0	21,0	0,346	1,025	500	77,0	38,0	0,365	0,998
—	77,5	20,8	0,355	1,012	600	81,8	37,0	0,343	1,003
—	82,0	20,2	0,342	1,009	700	85,5	36,0	0,338	0,993
—	86,0	19,6	0,337	0,997	800	90,0	35,2	0,321	1,000
210	97,5	18,4	0,305	0,997	900	93,5	34,4	0,315	0,993
230	102,0	17,9	0,298	0,985	1000	97,5	33,8	0,302	0,999
250	106,0	17,7	0,284	1,002	1100	101,5	33,1	0,293	0,996
Mittel: $V = 1,001$					Mittel: $V = 0,998$				

Wie *Maurer* bei kleinen Dehnungen durch directe Volumenmessungen gefunden hat, bleibt somit auch hier bei den grössten Dehnungen, die man hervorbringen kann, das Volumen jedenfalls mit grosser Annäherung, weit grösserer, als bei Kautschuk, unverändert.

II. Wärmeerscheinungen.

A) Der thermische Ausdehnungscoefficient. In Bezug auf die Wärme zeigt der Kautschuk bekanntlich das anomale Verhalten, dass er, wenn er über eine gewisse Grenze gedehnt ist, sich bei Erwärmung zusammenzieht und deswegen auch nach der mechanischen Wärmetheorie bei Dehnung unter denselben Umständen sich erwärmt. Dieselbe Anomalie habe ich bei Leimgallerten gefunden.

Ich führe auch einige Beobachtungen für Kautschuk an deswegen, weil ich bei meinem Präparate, demselben, auf das sich die Messungen (Tab. I) beziehen, die Anomalie auch bei sehr kleinen Dehnungen beobachtet habe. Diese Untersuchungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die beiden Enden des Kautschukbandes, *A* (Fig. 1), waren in einer Holzplatte mit Siegelack befestigt. Zwischen den beiden Hälften des Bandes war ein Metalldraht *B* eingesetzt, der weiter nach oben ging. An ihm war eine Schnur befestigt, die über eine sehr leicht bewegliche Rolle hin mit Gewichten gespannt wurde. Die Holzplatte, an der das Kautschukband befestigt war, war durch hölzerne Stäbe mit einer anderen Holzplatte *C* verbunden, durch welche der Metalldraht *B* in der Mitte ging. Ein Thermometer hatte sein Gefäss nahe dem Bande *A*. Das Ganze wurde in einen Glasbecher *D* eingesetzt, welcher sich in einem weiteren Glasbecher *E* befand. Der Zwischenraum zwischen *D* und *E* wurde mit Wasser von verschiedenen Temperaturen ausgefüllt. Um die Ausdehnungen und Zusammenziehungen genau zu messen, war auf dem Metalldraht *B* ein Stück Kork *F* geschoben, auf welchem die hintere Stütze eines kleinen Spiegels *G* ruhte. Die vordere Stütze ruhte auf der Holzplatte *C*, und die Hebungen und Senkungen von *F* wurden mit Fernrohr und Scala *H* beobachtet.

Die Temperatur lag zwischen etwa $+15$ und 45° . Ausser den Längenänderungen mit den Temperaturänderungen zeigte sich eine kleine Verlängerung mit der Zeit (elastische Nachwirkung). Infolgedessen ist die direct beobachtete Zusammenziehung bei steigender Temperatur etwas kleiner als die Verlängerung bei fallender. Indessen war bei Kautschuk diese

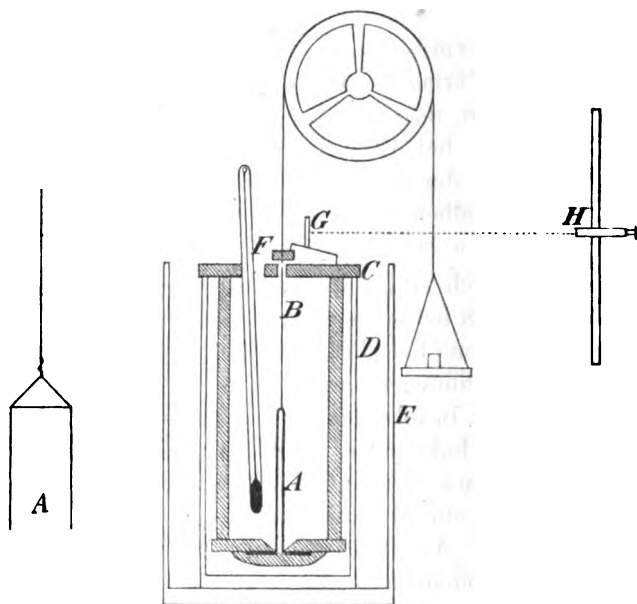


Fig. 1.

Wirkung verhältnissmässig klein, und habe ich deswegen einfach die Mittel genommen. Die Ergebnisse, die ich so bekommen habe, sind für die Temperaturen $18-22^\circ$ in folgender Tabelle (Tab. III) zusammengestellt. $L_0 = 33$ mm bezeichnet die Länge des unbelasteten Bandes, P das Gewicht, durch welches die Länge $= L$ geworden ist. $\partial L / \partial \vartheta$ ist die Verlängerung pro Temperaturgrad in Scalentheilen ausgedrückt, von welchen jeder $= 0,0106$ mm war. $1/L \cdot \partial L / \partial \vartheta$ bedeutet also die Verlängerung der Längeneinheit des gedehnten Körpers pro Grad.

Tabelle III.

P g	L mm	$\frac{L-L_0}{L_0}$	$\frac{\partial L}{\partial \vartheta}$ Scal.	$\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \vartheta}$
50	36,0	0,1	-0,4	-0,0,12
200	49,9	0,5	-1,5	-0,0,32
350	77,3	1,3	-3,7	-0,0,51

Man sieht, wie schon vorher bemerkt worden ist, dass bei diesem Präparate die Quantität $\partial L / \partial \vartheta$ schon bei sehr kleinen Dehnungen negativ ist, während bei den von früheren Beobachtern benutzten Präparaten dieses Verhalten erst bei einer Dehnung bis auf etwa das Doppelte eintrat.

Die Untersuchungen der Leimgallerten wurden in derselben Weise vorgenommen, mit der Ausnahme, dass die Befestigung des Bandes eine andere war. Das weiche Leimband A (Fig. 2) wurde an seinen beiden Enden an Glasröhren G_1 und G_2 befestigt, von denen die obere, G_1 , durch eine dritte Glasröhre B gehalten wurde, wonach die Dehnungen gleich wie mit Kautschuk vor sich gingen. Da die Leimgallerten sich sehr hygroskopisch gezeigt haben und die Absorption von Feuchtigkeit sowohl Volumen- als Temperaturänderung mit sich bringt, wurde in den inneren Glasbecher D (Fig. 1) Petroleum gegossen, das keine Wirkung auf die Leimkörper hatte und die Absorption von Feuchtigkeit ganz verhinderte. Mit einem Rührer wurde die Temperatur des Petroleums immer ausgeglichen. Die Untersuchungen wurden mit vier verschiedenen Präparaten ausgeführt, von denen Nr. I, II und III aus Gelatine und Nr. IV aus gewöhnlichem Tischlerleim hergestellt waren.

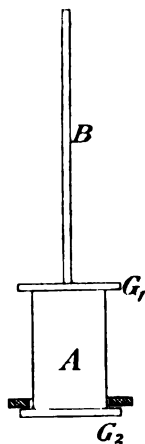


Fig. 2.

Da die numerischen Werthe der Ausdehnungscoefficienten auch hier weniger von Interesse sind, so führen wir die Beobachtungsreihen nicht vollständig an, sondern nur die allgemeinen Resultate. Um jedoch eine Vorstellung von dem Gang der Versuche zu geben, schicke ich (Tab. IV) eine Versuchsreihe zahlenmässig voraus, wo ϑ die Temperatur,

S die abgelesenen Scalentheile bedeuten. $\partial L / \partial \vartheta$ ist hier ebenfalls in Scalentheilen angegeben. Andere Versuche sind in den Curven I—VI dargestellt, wo die Ordinaten die Verlängerungen in Scalentheile und die Abscissen die Temperaturen bedeuten. Die Curven I und II beziehen sich auf Kautschuk (Tab. III) für $(L - L_0)/L_0 = 0,5$ und $0,1$ resp., die Curven III—VI auf Leimgallerten (Tab. V) für das Stück II, $(L - L_0)/L_0 = 0,08$ und $0,10$, und Stück III, $(L - L_0)/L_0 = 0,25$ und -0 resp., wo die Beobachtungen in den Richtungen der Pfeile vorgenommen sind. Endlich enthält die Tab. V die beobachteten Werthe von $1/L \cdot \partial L / \partial \vartheta$ für die Temperaturen $18-22^\circ$.

Tabelle IV.

Stück II. Urspr. Länge $L_0 = 66$ mm; $P = 200$ g; $L = 73,8$ mm.

$$\frac{L - L_0}{L_0} = 0,12. \quad 1 \text{ Scalenthail} = 0,018 \text{ mm.}$$

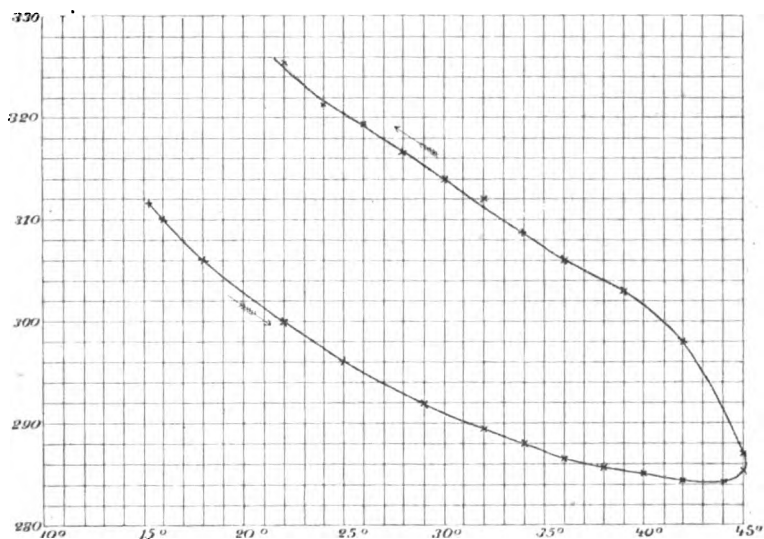
ϑ	S	$\frac{\partial L}{\partial \vartheta}$	ϑ	S	$\frac{\partial L}{\partial \vartheta}$	ϑ	S	$\frac{\partial L}{\partial \vartheta}$	ϑ	S	$\frac{\partial L}{\partial \vartheta}$
13,5	778,0		3,0	842,6	+11,2	11,0	883,8	-2,2	21,0	793,8	-2,7
11,0	782,8	-1,9	3,5	843,4	+1,6	12,0	880,9	-2,9	22,0	792,0	-1,8
9,0	787,0	-2,1	4,0	843,2	-0,4	13,0	827,2	-3,7	23,0	791,6	-0,4
7,0	794,0	-3,5	4,5	846,5	+6,6	14,0	823,2	-4,0	24,0	793,4	+1,8
6,0	803,2	-9,2	5,0	846,2	-0,6	15,0	817,5	-5,7	25,0	795,1	+1,7
5,0	813,6	-10,4	6,0	845,8	-0,4	16,0	813,3	-4,2	26,0	808,0	+12,9
4,0	818,0	-4,4	7,0	844,5	-1,3	17,0	809,2	-4,1	26,5	827,5	+39,0
3,0	829,0	-11,0	8,0	841,2	-3,3	18,0	804,3	-4,9	27,0	845,5	+36,0
2,8	833,9	-24,5	9,0	840,0	-1,2	19,0	799,3	-5,0	27,5	865,8	+40,6
2,5	837,0	-10,3	10,0	836,0	-4,0	20,0	796,5	-2,8	28,0	913,9	+96,2

Tabelle V.

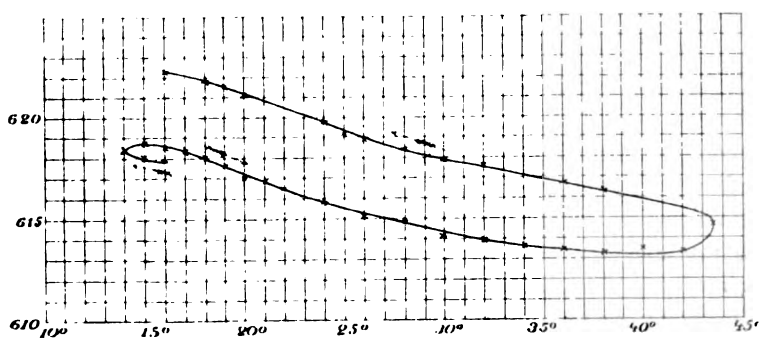
Stück	L_0 mm	P g	L mm	$\frac{L - L_0}{L_0}$	$\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \vartheta}$
I	45	—	46,2	0,03	$\vartheta \vartheta$ pos.
I	45	—	59,0	0,3	-0,0,35
II	60	50	65,0	0,08	-0,0013
II	66	200	73,8	0,12	-0,0,72
II	72	200	79,6	0,10	-0,00303
III	40	0	40,0	-0,0	-0,0,94
III	40	370	50,0	+0,25	-0,0,3
IV	42	40	47,0	0,12	+0,0,12
					+0,0,27
					-0,0015
					-0,0,45
					-0,0024
					+0,0015
					-0,0030

Sehen wir ab von dem Verhalten des Stücks III (Tab. V) im ungespannten Zustand, so zeigen die Untersuchungen,

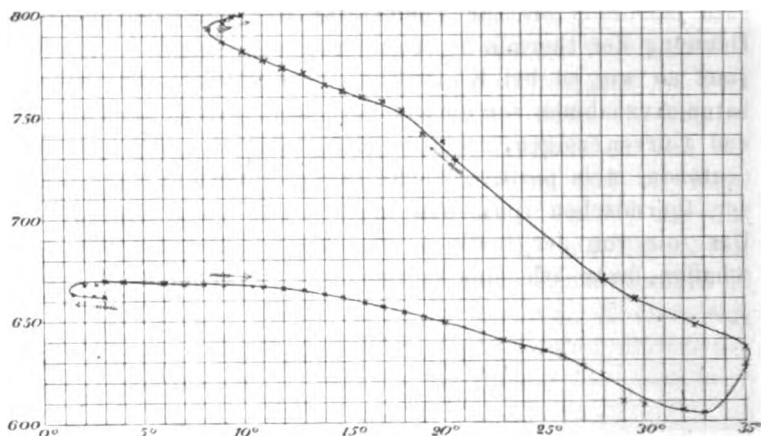
dass jedenfalls bis zur Temperatur 22° bei jeder positiven Dehnung der thermische Ausdehnungscoefficient negativ ist, ganz so wie es bei Kautschuk der Fall war. Die scheinbaren Ausnahmen von diesem Verhalten, welche die Tabellen und Curven zeigen, erklären sich durch die hier sehr bedeutende, stets positive Nachwirkungsdilatation, welche sich der thermischen (pos. und neg.) Ausdehnung superponirt. Um mir von der ersteren eine klare Vorstellung zu verschaffen, habe ich eine besondere Untersuchung in dieser



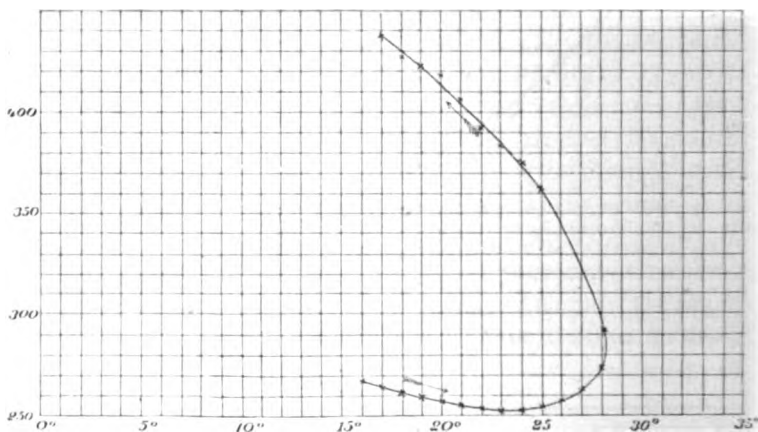
Curve I.



Curve II.



Curve III.

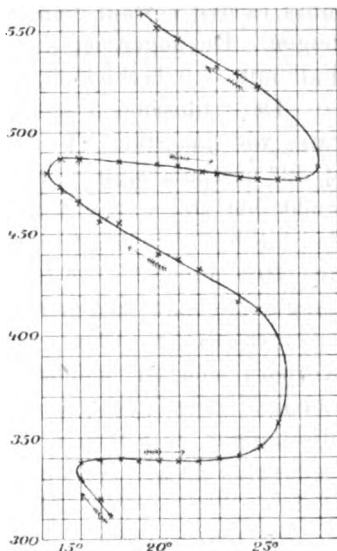


Curve IV.

Beziehung mit dem Stück II vorgenommen, wobei eine Belastung bei 2° Temperatur angebracht, die Verlängerung jede Minute während 9 Stunden beobachtet und die Temperatur mit verschiedener Geschwindigkeit gesteigert wurde. Solange die Temperatur constant war oder langsam stieg, wurde Ausdehnung beobachtet und zwar eine um so grössere, je langsamer die Temperaturänderung vor sich ging. Wurde aber die Temperatur schneller ein wenig erhöht, so wurde auch gleich eine Zusammenziehung beobachtet, bis die Tempe-

ratur auf 28° gestiegen war, wonach eine sehr schnelle Ausdehnung eintrat. Eine andere Untersuchung zeigte, dass die Nachwirkung für dieselbe Belastung bei höheren Temperaturen ($22-30^{\circ}$) viel grösser war als bei niedrigeren.

Bei einer Beobachtungsreihe muss somit diese Nachwirkung in folgender Weise ihre Einwirkung ausüben. Bei steigenden Temperaturen ($\partial\vartheta$ pos.) ist die elastische Nachwirkung der thermischen Wirkung entgegengesetzt und bei fallenden Temperaturen ($\partial\vartheta$ neg.) von demselben Zeichen, woraus folgt, dass der beobachtete Werth der Grösse $\partial L/\partial\vartheta$ numerisch kleiner sein muss, wenn $\partial\vartheta$ pos. als wenn $\partial\vartheta$ neg. ist, wie es auch Tab. V zeigt. In einer Versuchsreihe (Stück IV) ist sogar bei pos. $\partial\vartheta$ diese Quantität positiv geworden, indem die Nachwirkung überwiegt. Wenn ferner die

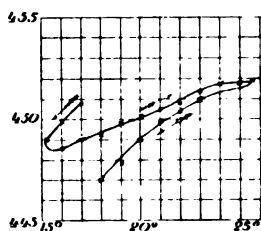


Curve V.

Temperaturänderung ihr Zeichen wechselt und dabei folglich langsamer vor sich geht, so wird $\partial L/\partial\vartheta$ durch die Nachwirkung positiv. Bei den höheren Temperaturen, wo die Nachwirkung sehr gross ist, wird $\partial L/\partial\vartheta$ wahrscheinlich auch deswegen positiv.

Eine wirkliche Ausnahme bietet die Beobachtungsreihe mit dem Stück III ohne Dehnung dar; die beiden Werthe von $\partial L/\partial\vartheta$ sind positiv, und zwar der bei fallender Temperatur grösser als der bei steigender.

Wäre hier eine Dehnung vorhanden gewesen, so müssten entweder beide negativ sein, wie dies bei den anderen Versuchen der Fall war, oder, wenn auch der thermische Ausdehnungscoefficient bei der kleinen Dehnung positiv wäre,



Curve VI.

der Werth bei fallender Temperatur kleiner oder sogar negativ. Wenn keine Dehnung vorhanden wäre, so sollten die beiden Werthe gleich sein. Ist dagegen das Stück, wie ich hiernach annehmen möchte, ein wenig zusammengedrückt, so muss es der Verlauf sein, wie ihn die Tab. V und Curve VI zeigen. Deswegen ist die Quantität $(L - L_0)/L_0$ in diesem Fall mit -0 bezeichnet.

Der cubische Ausdehnungscoefficient desselben Präparates wie das Stück II wurde besonders zwischen $+13$ und $+32^\circ$ bestimmt und $=0,0,47$ gefunden. Das specifische Gewicht bei 20° war $=1,27$. Die entsprechenden Zahlen für das hierbei gebrauchte Glycerin waren $0,0,46$ (zwischen 11 und 40°) und $1,22$. Für Wasser ist der mittlere Ausdehnungscoefficient zwischen $+4$ und 100° etwa $0,0,45$. Es scheinen also die Flüssigkeiten wirklich als solche in diesen Körpern sich zu befinden, woraus folgen würde, dass die Leimgallerten in der einen oder anderen Weise heterogene Mischungen von festen und flüssigen Körpern sind. Von Leimgallerten aus Gelatine und Salzlösungen hat v. Tietzen-Hennig¹⁾ diese Vermuthung ausgesprochen.

B) Thermische Wirkung der Längenänderung. Negativer thermischer Ausdehnungscoefficient bringt theoretisch Erwärmung bei adiabatischer Ausdehnung mit sich. Ist nämlich dL die Verlängerung, ϑ die absolute Temperatur, J das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit, C der Wasserwerth des Körpers, $(\partial L/\partial \vartheta)_p$ der Ausdehnungscoefficient bei der Belastung p und $(\partial L/\partial p)_\vartheta$ die Ausdehnung durch die Einheit der Belastung bei der Temperatur ϑ , so gibt die mechanische Wärmetheorie für constante Entropie die Erwärmung:

$$(d\vartheta)_s = dL \cdot \frac{\vartheta}{J \cdot C} \cdot \frac{\left(\frac{\partial L}{\partial \vartheta}\right)_p}{\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\vartheta}.$$

Bei den Metallen ist $(\partial L/\partial \vartheta)_p$ positiv und somit für positives dL eine Abkühlung die Folge. Für Kautschuk

1) v. Tietzen-Hennig, Ueber scheinbar feste Electrolyte. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1888.

ist dagegen unter gewissen Umständen $(\partial L / \partial \vartheta)_p$ negativ, wonach bei Dehnung eine Erwärmung stattfinden muss. Dass es sich so verhält, ist für Metalle u. A. von Edlund¹⁾ und für Kautschuk von Joule²⁾ nachgewiesen. Nach den Beobachtungen von Schmulewitsch³⁾ und Blix⁴⁾ zeigen auch die Muskelfasern dieselbe Erscheinung wie Kautschuk.

Mit demselben Kautschukstück, für welches die Grösse $(\partial L / \partial \vartheta)$ bestimmt worden ist (Tab. III, p. 821) habe ich die Erwärmung bei Dehnung mit einer kleinen Thermosäule von vier Eisen-Neusilberelementen gemessen und folgende Werthe gefunden:

Tabelle VI.

$d L$ mm	$d \vartheta$ bei	
	Ausdehnung	Zusammenziehung
20	+0,016°	—0,0095°
40	+0,052	—0,022
60	+0,10	—0,047
80	+0,174	—0,107
100	+0,316	—0,193

Die ursprüngliche Länge der Kautschukplatte war 33 mm und jede Erwärmung und Abkühlung ist Mittel aus mehreren Beobachtungen. Dass die Erwärmung bei Dehnung grösser ist als die Abkühlung bei Zusammenziehung, rührt von den Kräften der elastischen Nachwirkung und von den anderen nicht conservativen Kräften her, denen feste elastische Körper unterworfen sind und infolge deren jede Deformation, sei es eine Dehnung oder Zusammenziehung, Erwärmung mit sich bringt.⁵⁾ Infolgedessen wäre der wahre Werth der von einer Ausdehnung oder einer Zusammenziehung herrührenden Temperaturänderung das arithmetische Mittel zwischen der hier beobachteten Erwärmung und Abkühlung.

In der folgenden Tab. VII habe ich die nach der Formel

- 1) Edlund, Pogg. Ann. 114. p. 1. 1861; 126. p. 539. 1865.
- 2) Joule, Phil. Mag. (4) 15. p. 538. 1857.
- 3) Schmulewitsch, Zürich. Vierteljahrsschr. 11. p. 202. 1866.
- 4) Blix, Zeitschr. f. Biologie 21.
- 5) E. Warburg, Pogg. Ann. 137. p. 632. 1869.

(p. 826) berechneten Werthe von $d\vartheta$ verzeichnet. Das Gewicht des Kautschukbandes war 0,2 g, dessen specifische Wärme (mit dem Eis calorimeter besonders bestimmt) = 0,45, somit $C = 0,09$. Die Werthe von $(\partial L / \partial \vartheta)_p$ und $(\partial L / \partial p)_\vartheta$ sind aus der Tab. III entnommen. Die Temperatur ist 20° , ϑ also = 293 gesetzt.

Tabelle VII.

dL mm	$\left(\frac{\partial L}{\partial \vartheta}\right)_p$ mm	$\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\vartheta$ mm	$d\vartheta^\circ$
3	-0,004	$\frac{3}{50}$	+0,0015
16,9	-0,016	$\frac{16,9}{200}$	+0,024
44,3	-0,039	$\frac{44,3}{350}$	+0,102

Durch Interpolation erhält man als berechnete Erwärmung für:

$$dL = 20 \text{ mm: } d\vartheta = 0,033^\circ; \quad dL = 40 \text{ mm: } d\vartheta = 0,089^\circ.$$

Diese Werthe sind beträchtlich grösser, als die in Tab. VI verzeichneten. In der That ergibt das beschriebene Verfahren wegen des Wasserwerthes der Thermosäule und des unvollkommenen Ausgleiches der Temperatur nothwendig zu kleine Werthe von $d\vartheta$.

Da die Leimgallerten nun auch einen negativen Werth von $\partial L / \partial \vartheta$ gegeben haben, so müssen sie auch Erwärmung bei Dehnung zeigen. Die Untersuchung darüber wurde in derselben Weise wie bei Kautschuk gemacht und zwar mit einer Thermosäule von sechs Eisen-Neusilberelementen, deren ungerade Löthstellen in das Gallertstück eingeschmolzen waren. Jeder Scalentheil am Galvanometer entsprach $0,006^\circ$. Mit den früher gebrauchten Stücken II, III, IV sind zahlreiche Versuche gemacht, welche dasselbe von der Theorie verlangte Verhalten wie Kautschuk entschieden gezeigt haben. Bei geringeren Dehnungen war das Galvanometer ganz unbeweglich, erst bei den grössten Dehnungen, die man, ohne die Stücke zu zerreißen, anwenden konnte, zeigte sich eine kleine, aber ganz deutliche Erwärmung von höchstens ein Paar Scalentheilen, und bei Aufhören des Streckens eine

Abkühlung, die kleiner war als die vorige Erwärmung, also ein Verhalten ganz wie bei Kautschuk. Als Beispiele der Beobachtungen mögen die folgenden angeführt werden. Sie wurden mit dem Stück II gemacht. Bei einer Dehnung von

20 mm: ein kaum wahrnehmbarer Ausschlag.

40 mm: bei Dehnung . . . +0,5 +0,8 +2,0 +1,7 +1,2

Mittel: + 1,2 = 0,007°

bei Zusammenziehung -0,2 -1,2 -0,5 -0,4 -0,3

Mittel: - 0,5 = - 0,003°

und:

50 mm: bei Dehnung . . . +1,8 +1,8 +1,4

Mittel: + 1,7 = 0,010°

bei Zusammenziehung -0,5 -0,6 -0,8

Mittel: - 0,6 = - 0,004°.

Eine grössere Empfindlichkeit des Thermomultiplicators wurde versucht und grössere Ausschläge wurden auch erhalten, aber die Störungen wurden dabei so gross, dass diese Beobachtungen einen sehr geringen Werth haben; die Thatsache kann nach dem Vorstehenden als vollkommen festgestellt angesehen werden.

Um zu sehen, welche Erwärmung man bei einer Dehnung erwarten darf, habe ich die specifische Wärme des Präparates, von dem das untersuchte Stück II stammte, mit dem Eis-calorimeter bestimmt und den Werth 0,56 gefunden. Das Gewicht des Körpers war 5,3 g somit C in der Formel (p. 826) gleich 2,97, wodurch in Folge der Tab. V für:

dL mm	$\left(\frac{\partial L}{\partial \vartheta}\right)_p$ mm	$\left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_\vartheta$ mm	$d\vartheta^\circ$
5	-0,043	$\frac{5}{50}$	+0,00049
7,8	-0,062	$\frac{7,8}{200}$	+0,0028
7,6	-0,022	$\frac{7,6}{200}$	+0,00093

Diese berechneten Werthe von $d\vartheta$ würden im Galvanometer Ausschläge von 0,078, 0,45 und 0,16 Scalentheilen resp. gegeben haben. Infolgedessen kann man eine sicher wahrnehmbare Erwärmung erst bei viel grösseren Dehnungen erwarten, was auch mit den Ergebnissen übereinstimmt. Aber leider war es unmöglich bei so grossen Dehnungen die Quantität $(\partial L / \partial \vartheta)$ zu bestimmen, weil die Stücke sie nicht während

längerer Zeit und besonders bei Temperaturänderungen aushielten.

Die reine Gelatine wurde in dieser Beziehung untersucht, aber verhielt sich normal, d. h. kühlte sich bei Dehnung ab. Entsprechend müssen bei Zimmertemperatur Wasser und Glycerin ihres positiven Ausdehnungscoefficienten halber Erwärmung bei Compression zeigen. Erst Mischungen aus diesen Körpern, Gelatine und Flüssigkeit, von welchen jeder für sich das normale Verhalten zeigt, geben die schon früher an gespanntem Kautschuk beobachtete Anomalie, zu deren Erklärung hierdurch vielleicht ein Weg gezeigt ist.

Die vorstehenden Untersuchungen sind im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. ausgeführt, und es ist mir eine liebe Pflicht dessen Director, Hrn. Warburg, der meine Arbeiten mit grossem Interesse verfolgt und mich mit Rath und That unterstützt hat, meinen besten Dank hier auszusprechen.

Physikalisches Institut Freiburg i. B., Mai 1891.

IX. Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der thermischen Dilatation fester Körper, speciell der Krystalle; von W. Voigt.

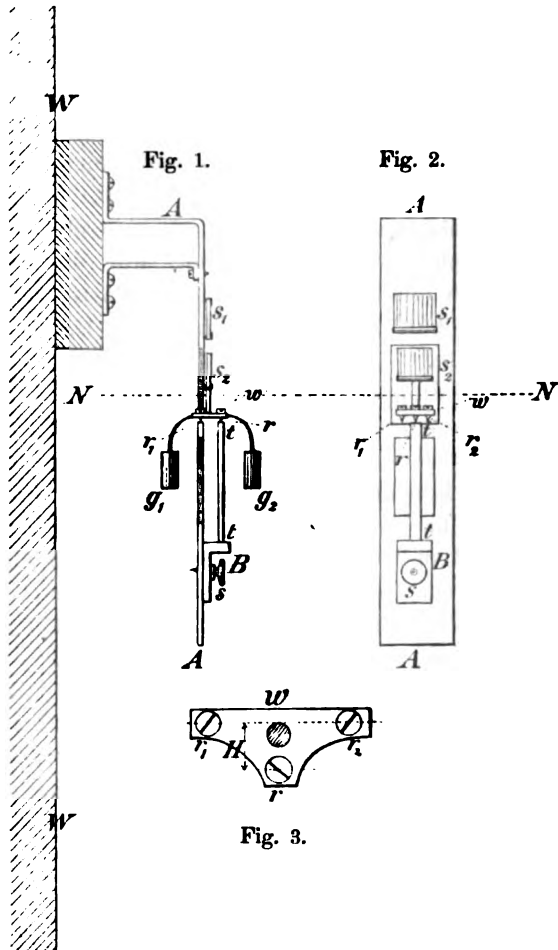
Bei der Untersuchung der Elasticitätsverhältnisse von Krystallen bot sich mir mehrfach die Aufgabe, auch deren thermische Dilatationsconstanten zu bestimmen, die ja zur Berechnung des thermischen Druckes und zur Ableitung der adiabatischen Elasticitätsconstanten aus den direct gemessenen isothermischen nothwendig sind. Für diese Beobachtungen habe ich einen kleinen Apparat construirt, der sich so gut bewährt hat, dass er mir eine kurze Beschreibung zu verdienen scheint.

Die Anwendung der Fizeau'schen Messungsmethode, welche an sich wohl die genaueste ist, verbot sich bei mir einerseits deshalb, weil sie ziemlich grosse prismatische Stücke der zu untersuchenden Substanz verlangt, über die ich zum Theil nicht mehr verfügte, andererseits deshalb, weil sie complicirte Hilfsmittel erfordert, um die Temperatur des Luftbades, in dem die Krystalle erwärmt werden, so lange einigermaassen constant zu halten, dass seine Temperatur sehr nahe gleich der des untersuchten Krystalls ist. Ich wünschte als Beobachtungsobjecte dieselben Krystallstäbchen zu benutzen, die zur Bestimmung der Dehnungs- und Drillungscoëfficienten gedient hatten, auch die Erwärmung nicht in einem Luft-, sondern in einem Flüssigkeitsbade vorzunehmen; und zwar sollte nicht ein und dasselbe Bad auf wechselnde Temperatur gebracht werden, sondern es sollten zwei Bäder verschiedener Temperatur abwechselnd in Anwendung kommen, um durch öftere Wiederholung der Messungen in kurzen Zeiträumen die Sicherheit der Resultate zu vergrößern.

Diese Absicht zu erreichen, diente die folgende Anordnung des Apparates, der in Fig. 1 bis 3 schematisch dargestellt ist.

Eine Messingschiene *AA* von beiläufig 30 cm Länge und 4 cm Breite ist mit dem oberen Ende so an einer Wand *WW* des Beobachtungsraumes befestigt, dass sie mit dem

unteren Theile frei herabhängt. Das Messing ist gleichmässig ausgeglüht, damit es nicht infolge unhomogenen Härtezustandes bei der Erwärmung krumm wird. Die Schiene



trägt an ihrem unteren Theile einen rechten Winkel B , welcher mittelst der Schraube s höher oder tiefer festgestellt werden kann. Auf ihm ruht in einer horizontalen Rinne das untere, abgerundete Ende des zu untersuchenden Kristallstabes tt , der an seinem oberen Ende ein kleines Messingplättchen mit einer flachen Vertiefung trägt.

Die kleine Wippe w , deren Mittelstück Fig. 3 etwa in natürlicher Grösse zeigt, steht mit der Spitze des kleinen Schraubchens r in dieser Vertiefung, mit den Spitzen der beiden Schraubchen r_1 und r_2 in einer horizontalen Rille in einem Ausschnitt der Schiene AA ; sie trägt auf einem etwa 3 cm langen Messingdraht einen Spiegel s_2 , während zwei Gegengewichte g_1 und g_2 dem Ganzen die nöthige Stabilität verleihen. Ein zweiter Spiegel s_1 ist unmittelbar über s_2 auf der Schiene selbst befestigt. Alle Metalltheile des Apparates sind aus demselben Messingstück gefertigt.

Ist der Apparat, wie beschrieben, zusammengesetzt und ist durch vorsichtiges Klopfen an der Schiene AA erreicht, dass alle Theile sich gesetzt haben, so wird das erste Flüssigkeitsbad, ein Gefäss mit Paraffinöl, beiläufig von Zimmertemperatur, auf einem Stelltisch gerade unterhalb AA aufgestellt und soweit gehoben, dass der Apparat bis zu der in Fig. 1 und 2 durch NN angedeuteten Tiefe in die Flüssigkeit eintaucht. Ein Turbinenrührer erhält die Flüssigkeit in mässiger Circulation; da die Schiene AA gerade hinter dem Stäbchen tt auf einer Länge von ca. 6 cm durchbrochen ist, so kreist die Flüssigkeit leicht zwischen dem Stäbchen tt und der Schiene hindurch und diese Theile nehmen sehr schnell die Temperatur des Bades an, welche man an einem neben tt aufgestellten Thermometer abliest. Mit Fernrohr und Scala wird nun die relative Stellung der beiden Spiegel s_1 und s_2 bestimmt, darauf das erste Bad durch Herabsenken des Stelltisches entfernt und das zweite von gleicher Art, welches durch einen untergestellten Wobbebrenner auf 60–70° C. erhalten wird, an seine Stelle gebracht. Ein auf den Rand des Gefässes gelegtes Blech, welches die dem Beobachter zugewandte Hälfte des Gefässes bedeckt und die von dem Bad aufsteigende warme Luft zwingt, hinter dem Spiegel s_1 und s_2 hinwegzustreichen, ermöglicht auch jetzt die Ablesung an denselben. Nun wird wechselsweise das warme und das kalte Bad angewandt, bis die gewünschte Zahl von Beobachtungen erhalten ist.

Sind ϑ_1 und ϑ_2 die Temperaturen der beiden Bäder, B_1 und B_2 die bei ihnen abgelesenen Millimeter der von unten nach oben numerirten Scala, ist L die Länge des

Stäbchens, H die Grösse des Hebelarmes der Wippe, E der Abstand der Scala von den Spiegeln und bezeichnet endlich α den thermischen lineären Ausdehnungscoefficienten des untersuchten Körpers, α_m denjenigen des Messings des Apparates, so gilt:

$$(B_2 - B_1) = \frac{2LH}{E}(\alpha - \alpha_m)(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

$$\text{also:} \quad \alpha = \alpha_m + \frac{E(B_2 - B_1)}{2LH(\vartheta_2 - \vartheta_1)}.$$

Der Apparat gibt also direct nur den Unterschied des gesuchten Coëfficienten α von demjenigen α_m des benutzten Messings, den man selbstverständlich nicht als bekannt annehmen darf. Um ihn zu eliminiren, muss man einen Körper von bekanntem α benutzen und ich habe hierzu Bergkrystall gewählt, von dem man annehmen kann, dass die verschiedenen Vorkommen identische Eigenschaften haben, und der sich auch dadurch empfiehlt, dass er keine merkliche thermische Nachwirkung besitzt. Unter Anwendung des für ihn von Fizeau angegebenen Werthes fand ich für das Messing meines Apparates $\alpha_m = 0,000\,018\,06$.

Es ist zu bemerken, dass der Apparat bei den bequem erreichbaren Dimensionen von H und E — ersteres ist bei meinem Exemplar etwa 6 mm, letzteres 6 m — eine bedeutende Genauigkeit nur dann gibt, wenn die Stäbchen tt nicht gar zu kurz sind — ich benutzte solche von ca. 6—8 cm Länge —, aber dieselben brauchen nicht aus einem Stück zu sein, sondern dürfen aus einzelnen Theilen bestehen, welche mit den Enden aneinander gelegt und dadurch verbunden sind, dass man kürzere Stücke desselben Materiales mit geglühtem Kupferdraht auf die sich berührenden Enden bindet. So ist z. B. bei den Beobachtungen von Sylvin und Turmalin verfahren worden, ohne dass sich irgend ein Nachtheil gezeigt hat.

Göttingen, Mai 1891.

X. Ueber die Gleichungen der electromagnetischen Kraft; von R. Lamprecht.

In Art. 602 f. seines „Treatise on Electricity and Magnetism“ gibt Maxwell die Gleichungen für diejenige electromagnetische (ponderomotorische) Kraft, welche auf einen stromführenden Leiter, der sich in einem magnetischen Felde bewegt, wirkt. Ueber die Ableitung der Gleichungen macht Maxwell nur Andeutungen. Diese geben aber keinen brauchbaren Weg an und sind, in Verbindung mit einer Ungenauigkeit in der Schreibweise der Formel (4) des angeführten Artikels, geeignet irre zu führen. In der That ist in der deutschen Ausgabe des Werkes ein Beweis nach jenen Andeutungen ausgeführt worden, der in wesentlichen Punkten unhaltbar ist. Ich bemerke nur, dass der Uebergang von Formel (4) zu Formel (6) (nach der Bezifferung des Originals) durch partielle, nicht durch totale Differentiation erfolgen muss, dass hierbei die Bogenlänge ds als veränderlich anzusehen ist und dass die in der deutschen Ausgabe eingeschobene Gleichung:

$$\frac{d\delta x}{ds} = 0$$

nicht begründet ist und der Voraussetzung widerspricht.

Ich möchte mir erlauben, die folgende Ableitung vorzuschlagen, die ich für einwandfrei halte.

Es seien i_1 und i_2 die Stärken der in zwei Stromringen, welche wir den primären und den secundären nennen wollen, fließenden Ströme, M eine von den geometrischen Beziehungen der Stromringe abhängige Grösse, x_r eine der voneinander unabhängigen Variablen, welche Gestalt und Lage des secundären Stromringes bestimmen, endlich X_r diejenige (electromagnetische) Kraft, welche auf den secundären Stromleiter im Sinne einer Vergrößerung von x_r wirkt. Dann ist nach Art. 583:

$$(1) \quad X_r = i_1 i_2 \frac{\partial M}{\partial x_r}$$

oder, da die Intensität i_1 des primären Stromes von x , unabhängig ist:

$$X_r = i_2 \frac{\partial (Mi_1)}{\partial x_r}.$$

Es ist dann in den Artikeln 585–590 gezeigt worden, dass Mi_1 als ein längs des secundären Stromringes erstrecktes Integral von der Form:

$$(2) \quad \int \left(F \frac{dx}{ds} + G \frac{dy}{ds} + H \frac{dz}{ds} \right) ds$$

dargestellt werden kann, worin F, G, H Functionen der Stelle xyz , aber unabhängig von der Richtung des Elementes ds sind. Dadurch wird:

$$(3) \quad X_r = i_2 \frac{\partial}{\partial x_r} \int \left(F \frac{dx}{ds} + G \frac{dy}{ds} + H \frac{dz}{ds} \right) ds.$$

Der secundäre Stromring werde nun derart verschoben, dass jeder seiner Punkte um eine Strecke δx in der Richtung der x -Axe sich bewegt. Dabei sollen die verschiedenen Theile des secundären Stromringes sich unabhängig voneinander bewegen, so jedoch, dass der Stromring continuirlich und geschlossen bleibt. δx ist also eine stetige Function der Bogenlänge s .

Ist ferner X die gesammte Kraft, welche auf den Theil des Stromringes von $s = 0$ bis $s = s$ in der Richtung der x -Axe wirkt, so ist $(dX/ds)ds$ der dem Bogenelemente ds entsprechende Theil. Die während der Verschiebung von der Kraft X geleistete Arbeit ist dann das längs des Stromringes erstreckte Integral:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \int \frac{dX}{ds} ds \delta x &= i_2 \int \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left(F \frac{dx}{ds} + G \frac{dy}{ds} + H \frac{dz}{ds} \right) ds \right\} \\ &= i_2 \int \left[\delta x ds \left\{ \frac{\partial F}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial G}{\partial x} \frac{dy}{ds} + \frac{\partial H}{\partial x} \frac{dz}{ds} + F \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dx}{ds} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + G \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dy}{ds} \right) + H \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dz}{ds} \right) \right\} + \delta x \left\{ F \frac{dx}{ds} + G \frac{dy}{ds} + H \frac{dz}{ds} \right\} \frac{\partial ds}{\partial x} \right]. \end{aligned} \right.$$

Hierin kann zunächst nach der in Art. 591 eingeführten Bezeichnung:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = c + \frac{\partial F}{\partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial z} - b$$

gesetzt werden.

Der Anfangspunkt des Elementes ds möge um δx , der

Endpunkt um $\delta x + d\delta x$ in der Richtung x verschoben werden. Der Anfangspunkt hat dann vor der Verschiebung die Coordinaten x, y, z , nach der Verschiebung die Coordinaten $x + \delta x, y, z$, und der Endpunkt hat vorher die Coordinaten $x + dx, y + dy, z + dz$ und nachher $x + dx + \delta x + d\delta x, y + dy, z + dz$. Die Projectionen des Curvenelementes ds auf die Coordinatenachsen sind daher vor der Verschiebung dx, dy, dz und nach der Verschiebung $dx + d\delta x, dy, dz$ und ändern sich also durch die Verschiebung um $d\delta x, 0, 0$. Folglich ist:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta x \cdot \frac{\partial dx}{\partial x} = d\delta x, \quad \delta x \cdot \frac{\partial dy}{\partial x} = 0, \quad \delta x \cdot \frac{\partial dz}{\partial x} = 0. \end{array} \right.$$

Ferner ist $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$, folglich:

$$\delta x \cdot \frac{\partial ds}{\partial x} = \frac{\partial ds}{\partial dx} \cdot \delta x \frac{\partial dx}{\partial x} = \frac{dx d\delta x}{\sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}} = \frac{dx d\delta x}{ds}.$$

Weiter ist dann:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dx}{ds} \right) = \frac{1}{ds} \cdot \delta x \frac{\partial dx}{\partial x} - \frac{dx}{ds^2} \cdot \delta x \frac{\partial ds}{\partial x} = \frac{d\delta x}{ds} - \left(\frac{\partial x}{\partial s} \right)^2 \frac{d\delta x}{ds}, \\ \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dy}{ds} \right) = \frac{1}{ds} \cdot \delta x \frac{\partial dy}{\partial x} - \frac{dy}{ds^2} \cdot \delta x \frac{\partial ds}{\partial x} = - \frac{dy dx d\delta x}{ds^2 ds}, \\ \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dz}{ds} \right) = \frac{1}{ds} \cdot \delta x \frac{\partial dz}{\partial x} - \frac{dz}{ds^2} \cdot \delta x \frac{\partial ds}{\partial x} = - \frac{dz dx d\delta x}{ds^2 ds}. \end{array} \right.$$

Macht man hiervon Gebrauch, so wird:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int \frac{dX}{ds} ds \delta x = i_2 \int \left(c \frac{dy}{ds} - b \frac{dz}{ds} \right) ds \delta x \\ \quad + i_2 \int \left\{ \left(\frac{\partial F}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial F}{\partial y} \frac{dy}{ds} + \frac{\partial F}{\partial z} \frac{dz}{ds} \right) \delta x + F \frac{d\delta x}{ds} \right\} ds \\ \quad - i_2 \int \left\{ F \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 \frac{d\delta x}{ds} + G \frac{dy dx d\delta x}{ds^2 ds} + H \frac{dz dx d\delta x}{ds^2 ds} \right\} ds \\ \quad + i_2 \int \left\{ F \frac{dx}{ds} + G \frac{dy}{ds} + H \frac{dz}{ds} \right\} \frac{dx d\delta x}{ds}. \end{array} \right.$$

Das dritte und das vierte Integral rechter Hand heben sich weg, das zweite aber wird bei weiterer Behandlung:

$$i_2 \int \left\{ \frac{dF}{ds} \delta x + F \frac{d\delta x}{ds} \right\} ds = i_2 \int \frac{d(F\delta x)}{ds} ds,$$

und verschwindet daher bei der Integration um die geschlossene Stromcurve. Da aber die δx beliebige Verschiebungen waren, so müssen die einzelnen Elemente der Integrale gleich sein. So folgt:

$$(7) \quad \frac{dX}{ds} = i_2 \left(c \frac{dy}{ds} - b \frac{dz}{ds} \right).$$

In derselben Weise lassen sich die Kräfte parallel der y - und der z -Axe ableiten:

$$(8) \quad \frac{dY}{ds} = i_2 \left(a \frac{dz}{ds} - c \frac{dx}{ds} \right).$$

$$(9) \quad \frac{dZ}{ds} = i_2 \left(b \frac{dx}{ds} - a \frac{dy}{ds} \right).$$

Die Ableitung gestaltet sich noch etwas einfacher, wenn man die Gleichung (4) in der Form schreibt:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \int \frac{dX}{ds} ds \delta x &= i_2 \int \delta x \cdot \frac{\partial}{\partial x} (F dx + G dy + H dz) \\ &= i_2 \int \left\{ \delta x \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial G}{\partial x} dy + \frac{\partial H}{\partial x} dz \right) \right. \\ &\quad \left. + F \delta x \frac{\partial dx}{\partial x} + G \delta x \frac{\partial dy}{\partial x} + H \delta x \frac{\partial dz}{\partial x} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Setzt man hierin wiederum:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = c + \frac{\partial F}{\partial y} \quad \text{und} \quad \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial z} - b$$

und überdies:

$$(5) \quad \delta x \cdot \frac{\partial dx}{\partial x} = d \delta x, \quad \delta x \cdot \frac{\partial dy}{\partial x} = 0, \quad \delta x \cdot \frac{\partial dz}{\partial x} = 0,$$

so wird:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \int \frac{dX}{ds} ds \delta x &= i_2 \int \delta x (c dy - b dz) \\ &\quad + i_2 \int \left\{ \delta x \left(\frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz \right) + F d \delta x \right\}. \end{aligned} \right.$$

Das letzte Integral wird:

$$i_2 \cdot \int (\delta x \cdot dF + F \cdot d \delta x) = i_2 \cdot \int d(F \cdot \delta x)$$

und verschwindet daher für die geschlossene Curve. Folglich kommt wieder, wie oben:

$$(7) \quad \frac{dX}{ds} = i_2 \left(c \frac{dy}{ds} - b \frac{dz}{ds} \right).$$

Das Vorstehende soll zugleich zur Vervollständigung der Ableitung dienen, die ich an anderer Stelle¹⁾ versucht habe.

Zittau, März 1891.

1) R. Lamprecht, Zur Theorie der Electrodynamik. Programm des Gymnasiums zu Zittau. Ostern 1891. p. 29.

XI. Ueber die moleculare Leitungsfähigkeit von Lösungen einiger Glieder der Fettsäurereihe in Wasser und einigen Alkoholen, sowie der Oxalsäure in Aethylalkohol; von Karl Hartwig.

Bei der Berechnung der molecularen Leitfähigkeit obengenannter Stoffe aus den Werthen, welche ich früher¹⁾ veröffentlichte, ergaben sich einige interessante Resultate. Hierdurch sehe ich mich veranlasst, die für die moleculare Leitfähigkeit gefundenen Zahlen mitzuthemen. Zum Verständniss der Tabelle diene folgendes: Die Zahl p bedeutet die Anzahl von Grammen Säure, welche in 100 g Lösung enthalten sind. Die Zahl m bezeichnet die Anzahl der electrolytischen Molecüle, welche im Liter der Lösung enthalten sind. Dieselben sind berechnet nach der Formel:

$$m = \frac{p \cdot s \cdot 1000}{100 \cdot A},$$

worin s das specifische Gewicht der Lösung und A das Aequivalentgewicht der Säure bedeutet. Mit $\lambda_{18} \cdot 10^9$ ist die moleculare Leitungsfähigkeit bezeichnet, berechnet als Quotient der absoluten Leitfähigkeit $k_{18} \cdot 10^9$ durch m . $k_{18} \cdot 10^9$ ist aus der oben citirten Arbeit entnommen, wie auch die Temperaturcoefficienten α , welche nach der Formel $k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ berechnet wurden.

Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich folgendes: Die molecularen Leitfähigkeiten fast aller Lösungen werden bei zunehmender Concentration geringer, oder, wie Ostwald dies ausdrückt, bei zunehmender Verdünnung grösser. Eine Ausnahme von diesem Gesetze machen jedoch die Lösungen der Ameisensäure in Methyl- und Aethylalkohol, sowie der Oxalsäure in Aethylalkohol, deren absolute Leitungsfähigkeit ich in dem Programm der Kreisrealschule Nürnberg 1886, p. 25 veröffentlichte. Die Lösung der Ameisensäure in Methylalkohol zeigt nämlich nahe bei 38 Proc. ein Minimum und nahe bei 80 Proc. ein Maximum der molecularen Leitfähigkeit. Die Lösung dieser Säure in Aethylalkohol hat ein Minimum der molecularen Leitfähigkeit nahe bei 10 Proc. und ein Maximum nahe bei 64 Proc. Die Oxalsäure gelöst in Aethylalkohol zeigt ungefähr bei 4,45 Proc. ein Minimum der molecularen Leitfähigkeit; das Maximum kann nicht constatirt werden, weil sich Oxalsäure bei mehr als 9 Proc. nicht mehr in Aethylalkohol löst.

Es muss ferner bei Betrachtung der Tabelle auffallen, dass jedem Minimum der molecularen Leitungsfähigkeit ein

1) K. Hartwig, Wied. Ann. 38. p. 58 ff. 1888.

Oxalsäure in Aethylalkohol.

p	m	$\lambda_{18} \cdot 10^9$	$\alpha \cdot 10^5$
0,72	0,064	62,4	17,3
2,30	0,206	30,0	19,7
4,45	0,404	22,8	20,4
9,00	0,838	23,3	16,1

Ameisensäure in Methylalkohol.

4,86	0,847	3,8	17,4
19,08	3,533	2,7	18,4
24,30	4,610	2,6	18,4
38,12	7,658	2,2	20,6
66,87	14,924	3,5	17,2
(80)		(3,8)*	(15,8)*
100,00	26,517	2,4	18,2

Essigsäure in Methylalkohol.

6,44	0,900	1,83	14,7
20,27	2,943	0,71	23,8
33,55	4,738	0,45	31,2
50,50	7,932	0,23	59,3

Essigsäure in Aethylalkohol.

6,29	0,876	0,19	29,1
25,00	3,672	0,07	30,3
47,06	7,341	0,04	31,6
75,70	12,784	0,02	12,1

Buttersäure in Methylalkohol.

11,88	1,101	0,87	12,5
23,27	2,207	0,42	29,4
43,66	4,278	0,20	23,3

Buttersäure in Aethylalkohol.

12,01	1,111	0,117	24,9
23,30	2,206	0,066	31,1
41,46	4,064	0,028	28,6

*) Diese Werthe wurden aus einer Zeichnung beider Curven entnommen.

Ameisensäure in Aethylalkohol.

p	m	$\lambda_{18} \cdot 10^9$	$\alpha \cdot 10^5$
1,91	0,332	2,05	—
5,05	0,888	1,05	20,0*
9,52	1,701	0,95	21,0
15,20	2,774	1,06	20,8
18,24	3,343	1,31	20,2
22,09	4,119	1,63	20,1
27,72	5,282	1,92	17,1
63,96	14,079	3,88	15,3
100,00	26,517	2,44	18,2

Ameisensäure in Wasser.

4,03	0,885	487,09	20,7
7,79	1,726	340,68	27,2
14,35	3,293	254,31	27,7
28,18	6,547	151,91	26,3
55,21	13,545	55,54	22,7

Essigsäure in Amylalkohol.

5,92	0,845	0,0277	24,0
16,63	2,431	0,0109	15,2
44,21	6,913	0,0108	23,9
53,64	8,593	0,0099	23,8

Buttersäure in Amylalkohol.

6,19	0,609	0,033	15,0
23,56	2,768	0,014	16,8
37,53	3,521	0,010	15,6

Buttersäure in Wasser.

9,68	1,107	96,13	36,1
19,43	2,226	39,05	35,2
35,82	4,093	13,87	31,1

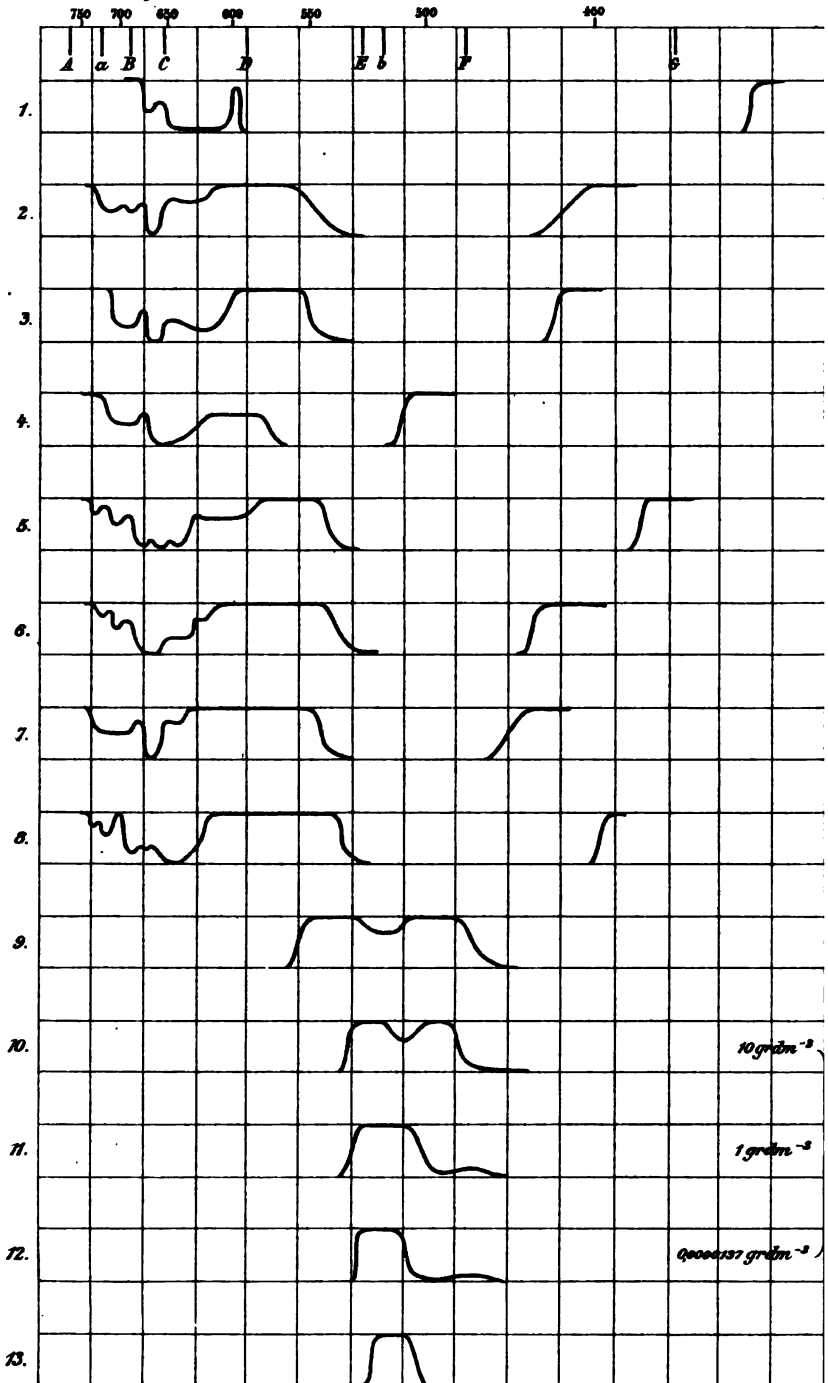
*) Dieser Werth von α ist Wied. Ann. 33. p. 72. 1888 fälschlich zu 21,83 angegeben.

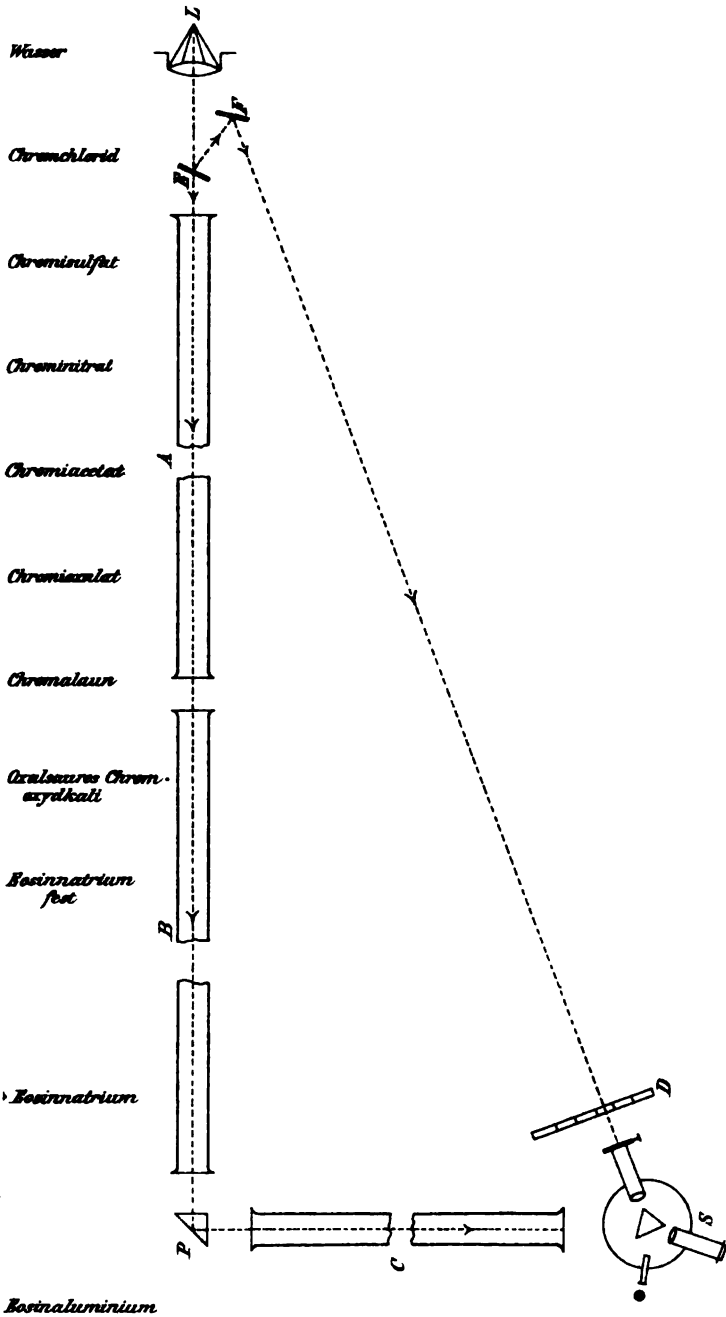
Maximum der Temperaturcoefficienten α entspricht und umgekehrt.

Zur Erklärung der besonderen Gestalt der Curven für die moleculare Leitfähigkeit von Ameisensäure und Oxalsäure wird wohl darauf hingewiesen werden müssen, dass sowohl Ameisensäure HCOOH als auch Oxalsäure COOHCOOH kein Methyl CH_3 enthalten.

Nürnberg, April 1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.





lauch.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Das im vorigen Heft auf besonderem Prospekt angekündigte Werk:

Vorlesungen über Maxwells Theorie
der
Elektricität und des Lichtes

von

Dr. Ludwig Boltzmann,

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

I. THEIL.

**Ableitung der Grundgleichungen für ruhende,
homogene, isotrope Körper.**

XII, 139 Seiten 8° mit vielen Textfiguren und zwei
lithographischen Tafeln.

Preis 5 Mark

ist erschienen.

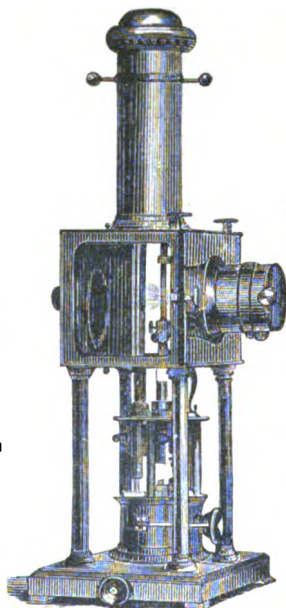
❖ In allen Buchhandlungen vorrätig. ❖

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrößerungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

An Universitäten, höhern Lehranstalten und für öffentliche Vorträge mit grossem Erfolg vielfach im Gebrauch. Glasphotogramme. Preiscurante auf portofreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut
von A. Krüss in Hamburg.

Verlag von Joh. Ambr. Barth
in Leipzig.

Dziobek, Otto. Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. gr. 8°. [VIII, 305 Seiten.] 1888. *M* 9.—

Zunächst für Mathematiker zur Einführung in die Mechanik des Himmels bestimmt, aber auch für Astronomen und für Physiker sehr beachtenswertes Buch. Jedem Abschnitt sind geschichtliche Uebersichten und Quellen-Nachweise für das eingehendere Studium beigelegt.

Stokes, George Gabriel. Das Licht. Zwölf Vorlesungen, gehalten in Aberdeen 1883–85, nebst zwei Vorlesungen über Absorption u. Fluorescenz des Lichtes. Autorisierte deutsche Uebersetzung von O. Dziobek. gr. 8°. [XII, 308 S. mit Bildnis d. Verf. in Stahlstich.] 1888. br. *M* 5.—, i. f. Halbfrauz *M* 7.—

(Aus e. Besprechung in d. „Natur“). Die glänzendste Eigenschaft aber, welche Stokes in seinen Vorlesungen entfaltet, ist die, dass er, obwohl durch und durch Mathematiker, doch hier verschmäh't, seine Zuhörer mit mathematischen Formeln zu überschütten. Was er zu sagen hat, drückt er in scharfen leicht verständlichen Worten aus und beweist so die schwierigsten Probleme mit einer Geschicklichkeit, die wir nur bei grossen Mathematikern wie EULER und BESSEL wiedertinden.

Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel (Wied. Ann. 41, Pag. 161 u. 166) fertigt

Louis Müller-Unkel, Glastechniker,
Braunschweig.

Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Vom

Journal für praktische Chemie

können wieder in kleiner Anzahl vollständige Reihen der Neuen Folge Band 1–42 (1870–90) Ladenpreis 440 Mark bezogen werden und erteilt darüber bereitwilligst nähere Auskunft

die Verlagsbuchhandlung

Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

